

**Zur Frage
der Existenz eines komplexen Goldhydrids
und
zur Kenntnis von Doppel- und Tripelhydriden
des Niobs und Tantals**

Hubert Neumaier

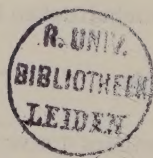
1961

Zur Frage der Existenz eines komplexen Goldhydrids
und
zur Kenntnis von Doppel- und Tripelhydriden des Niobs und Tantals

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Hubert Neumaier
aus
Ingolstadt

1961



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. NOV. 1961

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1959 bis Juni 1961
im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung
von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg durchgeführt.

* Für die mir zuteil gewordene grosszügige Unterstützung und Förderung möchte
ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

herzlichst danken.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Überblick und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
I. <u>Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat und Lithiumboranat</u>	5
1. Die Umsetzung mit Lithiumalanat	5
2. Die Umsetzung mit Lithiumboranat	7
3. Zusammenfassung	7
II. <u>Die Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat</u>	8
1. Vorbemerkung	8
2. Die Reaktion bei Zutropfen einer ätherischen Lithiumalanatlösung (Überschuss) zu einer ätherischen Lösung von Niob(V)-chlorid	8
3. Die Reaktion bei Zutropfen einer Lösung von Niob(V)-chlorid in Äther zu einer ätherischen Lithiumalanatlösung (Überschuss)	8
a. Darstellung von Lithium-niob(II)-alanat $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$...	9
b. Die Reaktion unter schonenderen Bedingungen	9
4. Die Reaktion bei getrenntem Einfrieren der beiden Reaktionslösungen und anschliessendem Auftauen	10
a. Ausgangsverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5$ grösser als 5 : 1	11
α) Darstellung von Lithium-diniob(II)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$	11
β) Darstellung von Lithium-diniob(III)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$	11
b. Ausgangsverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$	12
α) Darstellung von Diniob(II, III)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$...	12
β) Darstellung von Niob(III)alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$	13
γ) Darstellung von Diniob(III, IV)alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$...	13
c. Zur Frage der Struktur der dargestellten Verbindungen ...	14
5. Zusammenfassung	18
III. <u>Die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat</u>	20
1. Die Reaktion bei getrenntem Einfrieren der beiden Reaktionslösungen und anschliessendem Auftauen	20
a. Endtemperatur 21°C	20
b. Endtemperatur -80°C	21
c. Endtemperatur -50°C	21

	Seite
d. Endtemperatur 0°C	22
e. Zusammenfassende Betrachtung und Schlussfolgerung (Allgemeine Reaktionsgleichung)	22
f. Darstellung von Tantal(IV)-dihydrido-dialanat TaH ₂ (AlH ₄) ₂	24
g. Zur Frage der Struktur von TaH ₂ (AlH ₄) ₂	25
2. Zusammenfassung	26
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	31
I. <u>Experimentelle Hilfsmittel</u>	31
1. Darstellung der Ausgangsmaterialien	31
2. Analysenmethoden	33
3. Apparative Hilfsmittel und Arbeitsmethodik	36
II. <u>Die Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat</u>	39
Versuch 1: Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithium- alanat im Verhältnis 1 : 3 in Äther bei -120°C ...	39
Versuch 2: Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithium- alanat im Verhältnis 1 : 0.75 in Äther bei -120°C .	42
Versuch 3: Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithium- alanat im Überschuss in Äther bei -120°C	45
III. <u>Die Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumboranat</u>	49
Versuch 4: Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithium- boranat im Überschuss in Äther bei -120°C	49
IV. <u>Die Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat</u>	52
Versuch 5: Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 9.6) in Äther bei 25°C (Zutrop- fen der Niob(V)-chloridlösung zur Lithiumalanat- lösung)	52
Versuch 6: Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 5.75) in Äther (Zutropfen der Niob(V)-chloridlösung zur Lithiumalanatlösung bei -50°C, Erwärmen auf ZT und anschliessend 16stündiges Rühren bei 26°C)	55

Versuch 7:	Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 5.75) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf 25°C)	58
Versuch 8:	Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 8.2) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -70°C)	61
Versuch 9:	Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf ZT)	64
Versuch 10:	Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -40°C)	67
Versuch 11:	Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -70°C)	70
V.	<u>Die Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat</u>	73
Versuch 12:	Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5.08 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen, langsames Erwärmen auf ZT und anschliessendes zweistündiges Rühren bei 21°C)	73
Versuch 13:	Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5.17 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und Erwärmen auf -80°C)	77
Versuch 14:	Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 6 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und Erwärmen auf -50°C)	79
Versuch 15:	Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 6 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und Erwärmen auf 0°C)	83
Versuch 16:	Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 6.7) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen, Erwärmen auf ZT und 20stündiges Rühren bei 25°C)	86

	Seite
Versuch 17: Wiederholung von Versuch 16 (Thermische Zersetzung des Reaktionsprodukts)	90
D. <u>Zusammenfassung</u>	95
<u>Ausblick</u>	99
<u>Literaturübersicht</u>	100

A. Überblick und Aufgabenstellung

Mischhydride sind, wie schon der Name sagt, Verbindungen, die aus Wasserstoffverbindungen (Hydriden) verschiedener Elemente zusammengesetzt sind. Man unterscheidet grundsätzlich drei Arten ¹⁾:

- 1) Den Zusammentritt von Wasserstoffverbindungen der V. bis VII. Gruppe des Periodensystems, z.B.:



(Übergang von positiven Wasserstoffionen von der stärker ionogenen zur schwächer ionogenen Komponente).

- 2) Den Zusammentritt von Wasserstoffverbindungen der I. bis III. Gruppe des Periodensystems, z.B.:



(Übergang von negativen Wasserstoffionen von der stärker ionogenen zur schwächer ionogenen Komponente).

- 3) Den Zusammentritt von Wasserstoffverbindungen der linken und rechten Hälfte der Achterperioden, z.B.:



(das freie Elektronenpaar des Ammoniaks greift in die Elektronenlücke am Borwasserstoff ein).

Besonders wichtige und interessante Vertreter der unter 2) erwähnten Verbindungsklasse sind neben den Doppelhydriden des Borwasserstoffs; $\text{MeH}_n \cdot n\text{BH}_3 = \text{Me}(\text{BH}_4)_n$, vor allem die Doppelhydride des Aluminiumwasserstoffs, $\text{MeH}_n \cdot n\text{AlH}_3 = \text{Me}(\text{AlH}_4)_n$ ("Boranate" bzw. "Alanate", Nomenklatur nach E. WIBERG ²⁾).

Eines der wichtigsten Alanate stellt ohne Zweifel das 1946 von H.J. SCHLESINGER und A.E. FINHOLT ³⁾ entdeckte Lithiumalanat LiAlH_4 dar. Diese Verbindung hat nicht nur in der präparativen organischen Chemie als Reduktionsmittel ^{4, 5, 6)} grosse Verbreitung gefunden, sondern dient heute auch als eines der wertvollsten Hilfsmittel der anorganischen Chemie. Dies gilt auch für das homologe Lithiumboranat LiBH_4 , welches einige Jahre früher von H.J. SCHLESINGER und H.C. BROWN ^{7, 8, 9)} dargestellt wurde. Mit ihrer Hilfe konnten eine Reihe von Metallhydriden und -doppelhydriden dargestellt werden ¹⁾.

Besonders interessante Vertreter dieser Verbindungsklasse sind weiterhin die Metallalanate bzw. -boranate der Elemente der Nebengruppen des Periodensystems, da in diesen Verbindungen der Wasserstoff elektronegativen Charakter besitzt, während er in den Grundkörpern, also den reinen Hydriden der Nebengruppenelemente, in der Regel eine metallische Bindung ausbildet (natürlich ist dabei der gleitende Übergang von den salzartigen, über die metallischen zu den gasförmigen Hydriden der langen Elementperioden zu berücksichtigen ¹⁾). Dies ist von grosser Bedeutung, da in einer weiteren Klasse von Wasserstoffverbindungen der Übergangsmetalle, den Hydridkomplexen ¹⁰⁾ der allgemeinen Formel H_aMeX_b , in denen X ein Zweitligand mit starkem Ligandenfeld ist, der Wasserstoff häufig elektropositiven Charakter besitzt, wie die diesen Verbindungen vielfach eigene Säurenatur zeigt.

Der Wasserstoff kann also unter Umständen bei ein und demselben Übergangselement, je nach Verbindungstyp, elektronegativer, metallischer oder elektropositiver Natur sein (z.B.: Eisenboranat $Fe(BH_4)_2$, H = elektronegativ; Eisenhydrid FeH_2 , H = metallisch; Eisencarbonylhydrid $H_2Fe(CO)_4$, H = elektropositiv). Nicht zuletzt deshalb war es wünschenswert, durch die Darstellung neuer Doppelhydride der Nebengruppenelemente zur Systematik der Wasserstoffverbindungen beizutragen.

Während heute Boranate vieler Übergangsmetalle ¹¹⁻¹⁶⁾, auch von Lanthaniden- ^{12,17)} und Actinidenelementen ¹⁸⁾, bekannt sind, nimmt sich erstaunlicherweise die Zahl bekannter Übergangsmetall-alanate sehr bescheiden dagegen aus. Im einzelnen waren zu Beginn dieser Arbeit folgende Alanate von Elementen der Nebengruppen in der Literatur beschrieben:

In der Ib-Gruppe ein von G. MONNIER ¹⁴⁾ dargestelltes Kupferalanat $CuAlH_4$ (zitronengelb), ein erstmals von E. WIBERG und W. HENLE ¹³⁾ und später auch von G. JANDER und K. KRAFFCZYK ¹⁹⁾ dargestelltes Silberalanat $AgAlH_4$ (goldgelb) und ein von O. DITTMANN ²⁰⁾ beschriebenes Gold(III)-alanat $Au(AlH_4)_3$ (dunkelbraun). In der IVa-Gruppe ein von E. WIBERG und R. USÓN ²¹⁾ dargestelltes Titanalanat $Ti(AlH_4)_4$ (weiss) und ein von W.E. REID jr., J.M. BISH und A. BRENNER ²²⁾ dargestelltes Zirkonalanat $Zr(AlH_4)_4$ (weiss). In der VIIa-Gruppe ein erstmals von E. WIBERG und A. JAHN ²⁹⁾ und später auch von G. MONNIER ¹⁴⁾ dargestelltes Manganalanat $Mn(AlH_4)_2$ (braun). G. MONNIER beschreibt auch ein Alanat des ersten Lanthanidenelements, ein Ceralanat $Ce(AlH_4)_3$ (hellgelb). Während O. DITTMANN ²⁰⁾ ein Eisen(III)-alanat $Fe(AlH_4)_3$ beschrieb, schlugen die Versuche G. MONNIERS ¹⁴⁾, Alanate des Eisens, Kobalts und Nickels darzustellen, fehl. Auch G.W. SCHAEFFER, J.S. ROSCOE und A.C. STEWART ²³⁾ konnten kein Eisenalanat in Substanz erhalten, postulierten aber auf Grund des Reaktionsablaufs das Auftreten eines Eisen(II)-alanats $Fe(AlH_4)_2$. Alle beschriebenen Alanate wurden durch doppelte Umsetzung nach der Gleichung



erhalten ($X = \text{Halogen}$, bei Zr war $X = \text{BH}_4^-$, bei Ag war $X = \text{ClO}_4^-$).

Eigene, im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführte Versuche zur Darstellung eines im Absatz vorher erwähnten Gold(III)-alanats $\text{Au(AlH}_4)_3$ nach O. DITTMANN führten nicht zum gewünschten Erfolg, da eine Nacharbeitung der DITTMANNschen Ergebnisse zeigte, dass diese auf irrigen Schlussfolgerungen beruhten ²⁴). U.a. war das von DITTMANN verwendete Goldchloridpräparat, welches er irrtümlich für reines, wasserfreies Gold(III)-chlorid hielt, in Wirklichkeit wasserhaltige Tetrachlorgoldsäure $\text{HAuCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Es erschien uns daher wünschenswert, die Reaktion von reinem, wasserfreiem Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat zu studieren. Wie hier den im folgenden beschriebenen Ergebnissen der Arbeit vorweggenommen sei, konnte auch dabei kein Goldalanat gefasst werden.

Wesentlich aussichtsreicher zur Darstellung neuer Alanate erschien uns nun die Untersuchung der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat, da von dem im Periodensystem links vom Niob stehenden Element Zirkon sowohl ein Boranat $\text{Zr(BH}_4)_4$ ^{18, 22}), als auch ein Alanat $\text{Zr(AlH}_4)_4$ ²²) und von dem über Niob stehenden Element Vanadin zumindest ein Boranat $\text{V(BH}_4)_2$ ¹²) bekannt war. Auch konnte erwartet werden, unter geeigneten Bedingungen mehrere Alanate des Niobs, entsprechend seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen, zu erhalten. Nicht zuletzt trugen die in jüngerer Zeit erschienenen Arbeiten von G. BRAUER und R. HERMANN ²⁵), sowie von YV.I. ALEKEEV und E.I. KRYLOV ²⁶) und besonders von G. BRAUER und H. MÜLLER ²⁷) über die reinen Hydride des Niobs, NbH und NbH_2 , beides metallische Hydride, dazu bei, die Darstellung eines Niobalanats zu versuchen.

Weiterhin war es naheliegend, die Untersuchung auch auf das Tantal, das höhere Elementhomologe des Niobs, auszudehnen und die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat zu studieren.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat und Lithiumboranat

1. Die Umsetzung mit Lithiumalanat

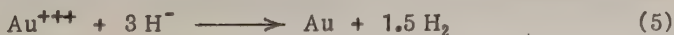
Die im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführte Nacharbeitung der von O. DITTMANN²⁰⁾ beschriebenen Darstellung eines Gold(III)-alanats $\text{Au}(\text{AlH}_4)_3$ führte, wie bereits erwähnt, nicht zum Erfolg. Gegenüber den DITTMANNschen Versuchen wurde dabei eine wesentlich verbesserte Arbeitsmethode angewandt. Vor allem wurden sämtliche Umsetzungs- und Zersetzungsreaktionen an der Hochvakuumapparatur durchgeführt, wodurch jeweils eine sehr genaue quantitative Wasserstoffbestimmung gewährleistet war. Es konnte einwandfrei gezeigt werden, dass es sich bei den beschriebenen dunkelbraunen Flocken um metallisches Gold handelte, welches durch eine quantitative Reduktion des eingesetzten Gold(III) durch Lithiumalanat entstanden war ($\text{Au}^{+++} + 3 \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{Au} + 3 \text{AlH}_3 + 1.5 \text{H}_2 + 3 \text{Li}^+$). Der Aluminiumgehalt des Niederschlags bestand zu einem kleinen Teil aus dem nach dieser Gleichung entstandenen und z.T. ausgefallenen Aluminiumwasserstoff, in der Hauptsache aber aus Aluminiumhydroxid und Aluminiumchlorid (letzteres entstand nur, wenn kein Überschuss an Lithiumalanat mehr vorhanden war). Die beiden Verbindungen entstanden naturgemäss bei der Reaktion von Lithiumalanat mit dem Wasser- bzw. Chlorwasserstoffgehalt des verwendeten Goldchloridpräparats ($= \text{HAuCl}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$).

Allerdings waren die Aussichten für die Bildung eines Gold(III)-alanats überhaupt sehr gering, wie aus der abgeschätzten Potentialdifferenz von etwa 1.9 bis 2 V der Systeme $\text{AlH}_4^-/\text{AlH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$ und $\text{Au}/\text{Au}^{+++}$ hervorging.

Um die Frage der Existenz eines Gold(III)-alanats eindeutig zu klären, war es aber notwendig, die Reaktion von Lithiumalanat auch mit reinem, wasserfreiem Gold(III)-chlorid durchzuführen.

Zu diesem Zweck wurden in mehreren Versuchen (Versuche 1, 2 u. 3) ätherische Lösungen von Lithiumalanat und Gold(III)-chlorid (mit jeweils verschiedenen Molverhältnissen von $\text{LiAlH}_4 : \text{AuCl}_3$), getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Reaktionsfalle eingefroren. Anschliessend wurde die Falle hoch evakuiert und auf -120°C aufgetaut. Dabei entstanden jeweils unter Wasserstoffentwicklung dunkelbraune Flocken, die bei -120°C mittels einer speziellen Absaugvorrichtung unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit von der klaren und farblosen Lösung abgetrennt wurden.

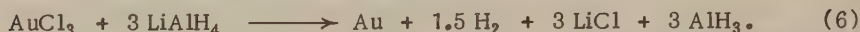
Die bei den Umsetzungen jeweils entwickelten Wasserstoffmengen entsprachen der quantitativen Reduktion des eingesetzten Gold(III) nach der Gleichung



zu metallischem Gold.

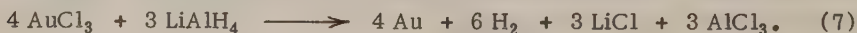
Die erhaltenen dunkelbraunen Flocken stellten in dieser Form in Äther auffallendes, metallisches Gold dar.

Arbeitete man mit einem grossen Überschuss an Lithiumalanat (Versuch 3), mindestens aber mit einem Verhältnis von $\text{LiAlH}_4 : \text{AuCl}_3$ wie 3 : 1 (Versuch 1), so verlief die Reaktion nach der Gleichung

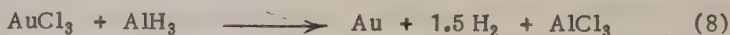


Ein Teil des nach dieser Gleichung entstandenen Aluminiumwasserstoffs blieb dabei im Äther in Lösung ^{*)}. Der Rest wurde neben metallischem Gold und ausgefallenem Lithiumchlorid im ätherunlöslichen Reaktionsrückstand gefunden. Der Anteil des in Lösung verbliebenen Aluminiumwasserstoffs war offenbar in gewisser Masse von der Menge des unverbrauchten Lithiumalanats in der Ätherlösung abhängig, wie ein Vergleich des Versuchs 1 (etwa 35% AlH_3 in Lösung) mit Versuch 3 (etwa 85% AlH_3 in Lösung) zeigt. Im Versuch 3 ergab interessanterweise das Verhältnis von $\text{LiAlH}_4 : \text{AlH}_3$ in der Ätherlösung annähernd einen Wert von 1 : 1 (dieses Verhältnis war in Wiederholungsversuchen reproduzierbar), was einer Verbindung der Formel $\text{LiAl}_2\text{H}_7 = \text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ entspricht (die Existenz einer derartigen Verbindung ist bekannt ²⁸⁾). In dem Masse, wie sich diese Verbindung also bilden konnte (entsprechend der überschüssigen Menge Lithiumalanat), blieb der bei der Reaktion entstandene Aluminiumwasserstoff komplex in Lösung, während der Rest in polymerer Form zusammen mit metallischem Gold ausfiel.

Bei der Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit einer eben zur Reduktion des Gold(III) ausreichenden Menge Lithiumalanat (Versuch 2) verlief die Reaktion nach der Gleichung



Die zunächst schneller und dann äusserst langsam verlaufende Umsetzung (im Gegensatz zu der Reaktion mit einem Überschuss an Lithiumalanat) deutete darauf hin, dass die Reaktion erst nach Gleichung 6 verlief und dann nach der Gleichung

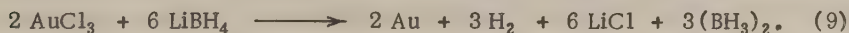


^{*)} Es sei hier darauf hingewiesen, dass bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen eine quantitative Aufarbeitung aller anfallenden Festkörper und Lösungen erfolgte, wodurch die Aufstellung einer Gesamtbilanz der einzelnen Reaktionen ermöglicht wurde. Es ist deshalb jedem im Teil C beschriebenen Versuch eine ausführliche Diskussion beigelegt.

weiterreagierte (Gleichung 6 und 8 ergeben Gleichung 7). Das gesamte Aluminiumchlorid und der grösste Teil des Lithiumchlorids fielen bei der tiefen Reaktionstemperatur, wahrscheinlich als Lithium-tetrachloro-aluminat LiAlCl_4 , ätherunlöslich aus und konnten mit auf -100°C gekühltem absolutem Tetrahydrofuran aus dem Reaktionsrückstand (met. Gold) gelöst werden.

2. Die Umsetzung mit Lithiumboranat

Gold(III)-chlorid wurde mit Lithiumboranat nach derselben Methode, wie bei der Reaktion mit Lithiumalanat beschrieben, zur Umsetzung gebracht (Versuch 4). Obwohl die Reaktivität des Lithiumboranats, verglichen mit der des Lithiumalanats, geringer ist, fand auch hier eine Reaktion unter Goldabscheidung bereits beim Schmelzen des Äthers, also bei -120°C statt. Beim Zusammentreffen der beiden Reaktionslösungen war für einen Moment eine Grünfärbung beobachtbar. Sofort entstanden aber auch hier dunkelbraune, goldglänzende Flocken (met. Gold) unter Wasserstoff- und Diboranentwicklung. Auf Grund der bei der Reaktion entstandenen Wasserstoff- und Borwasserstoffmenge und der übrigen Analyseergebnisse ergab sich eine analog Gleichung 6 verlaufende Reaktion nach der Gleichung



3. Zusammenfassung

Wie auf Grund der bereits erwähnten grossen Potentialdifferenz der Systeme $\text{AlH}_4^-/\text{AlH}_3 + 0.5 \text{ H}_2$ und $\text{Au}/\text{Au}^{+++}$ zu erwarten war, wurden bei der Reaktion von Lithiumalanat mit Gold(III)-chlorid trotz der sehr tiefen Reaktionstemperatur von -120°C kein Gold(III)-alanat $\text{Au}(\text{AlH}_4)_3$, sondern seine Zersetzungsprodukte Gold, Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff gebildet (Gleichung 6). Der Austausch des Halogens gegen Alanatgruppen verlief also wesentlich langsamer als die Zersetzung (die einer Reduktion des Gold(III) gleichzusetzen ist) des intermediär anzunehmenden Hydridkomplexes.

Bei Anwendung eines Unterschusses von Lithiumalanat beteiligte sich auch der nach Gleichung 6 zunächst entstandene Aluminiumwasserstoff an der Reduktion des Gold(III) (siehe Gleichung 8).

Auch die Umsetzung mit Hilfe des weniger stark reduzierend wirkenden Lithiumboranats bei -120°C führte nicht zu einem Goldboranat, sondern zu dessen Zersetzungsprodukten Gold, Wasserstoff und Diboran (Gleichung 9).

II. Die Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat

1. Vorbemerkung

Die Darstellung von Niob-alanaten wurde nach der klassischen Methode zur Darstellung von Metall-alanaten - Umsetzung eines Metall-halogenids mit Lithiumalanat nach Gleichung 4 - durchgeführt. Voraussetzung dazu war ein äther-lösliches und in seiner Zusammensetzung genau definiertes Halogenid des Niobs. Es bot sich zwangsläufig das Niob(V)-chlorid an, welches in reiner Form gewonnen werden kann und gut in Äther löslich ist. Chloride eines niederwertigen Niobs³⁰⁾ schieden vor allem auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Äther, aber auch wegen ihrer schwierigen Reindarstellung aus.

Bei der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat war mit einem unübersichtlichen Reaktionsablauf zu rechnen, da neben der Substitution der Halogenatome durch Alanatgruppen auch eine gleichzeitige Reduktion des Niob(V) zu erwarten war. Es musste deshalb zunächst eine Methode gefunden werden, bei der es möglich war, ein klares und eindeutiges Bild der Reaktion zu erhalten.

2. Die Reaktion bei Zutropfen einer ätherischen Lithiumalanatlösung (Überschuss) zu einer ätherischen Lösung von Niob(V)-chlorid

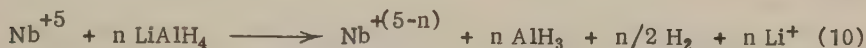
Wurde zu einer Lösung von Niob(V)-chlorid in Äther eine ätherische Lithiumalanatlösung zugetropft, so färbte sich, gleichgültig ob die Reaktion bei ZT oder bei tiefen Temperaturen (bis -70°C) durchgeführt wurde, die Lösung jeweils sofort beim Eintropfen schwarzbraun. Gleichzeitig entstand eine zähe, schwarzbraune, harzartige Masse, die sich gegen Ende der Reaktion verfestigte. Die erhaltenen Substanzen waren äusserst feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich (Entzündung an der Luft!). Sie enthielten Niob, Aluminium, Wasserstoff und Chlor, zeigten aber leider keine eindeutigen und reproduzierbaren Verhältnisse in der Zusammensetzung (die Versuche sind deshalb im Teil C nicht beschrieben).

3. Die Reaktion bei Zutropfen einer Lösung von Niob(V)-chlorid in Äther zu einer ätherischen Lithiumalanatlösung (Überschuss)

Ein wesentlich besseres Ergebnis wurde erhalten, wenn man in umgekehrter Weise zu einer ätherischen Lösung von Lithiumalanat (Überschuss) eine Lösung von Niob(V)-chlorid in Äther unter Rühren langsam zutropfte.

a. Darstellung von Lithium-niob(II)alanat $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$

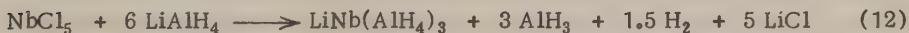
Die Umsetzung (Versuch 5) wurde bei 25°C durchgeführt ($\text{NbCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 9.6$). Es entstand unter Wasserstoffentwicklung eine braune, ätherunlösliche Substanz. Die Ätherlösung wurde abfiltriert und das Produkt mit Äther und Tetrahydrofuran ausgewaschen. In den abfiltrierten Lösungen konnte, neben überschüssigem Lithiumalanat, Aluminiumwasserstoff im Verhältnis zum eingesetzten Niob(V) wie $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 2.99$ gefunden werden. Dies entsprach nach der allgemeinen Redox-Gleichung



einer Reduktion des Niob(V) zu Niob(II) ($n = 3$). Die Reaktion sollte also, falls das Niob(II) als ein Alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$ vorlag, formal nach der Gleichung



verlaufen sein. Die Analyse des Reaktionsprodukts ergab aber eine Zusammensetzung von $\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 3.1 : 12.46$, also um 50% mehr an Aluminium und Wasserstoff, als nach Gleichung 11 zu erwarten war. Da gleichzeitig ein entsprechender Mehrverbrauch an Lithiumalanat festgestellt wurde, war die Reaktion in Wirklichkeit nach der Gleichung



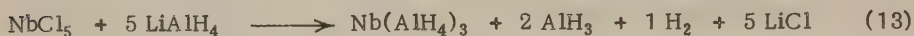
unter Bildung eines Doppelalanats aus Niob(II)-alanat und Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 1 verlaufen ($\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3 = \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{LiAlH}_4$).

b. Die Reaktion unter schonenderen Bedingungen

Ein etwas anderes Ergebnis lieferten Versuche, welche unter schonenderen Bedingungen (kein allzu grosser Überschuss an Lithiumalanat und Durchführung der Reaktion selbst bei -50°C und anschliessendes Erwärmen auf ZT) durchgeführt wurden. Bei tiefer Temperatur entstanden zunächst gelbe Flocken, die beim Erwärmen auf ZT unter weiterer Wasserstoffentwicklung in eine dunkelrot gefärbte, ätherunlösliche Substanz übergingen (Versuch 6). Es handelte sich dabei gleichfalls um eine Aluminiumwasserstoffverbindung des zweiwertigen Niobs $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$, die Lithiumalanat gebunden enthielt. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (dunkelrot!) zeigte aber etwas andere Verhältnisse, nämlich annähernd $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 0.5$, als dies bei der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung (braun!) der Fall war (siehe auch nächstes Kapitel).

Die Untersuchung der zunächst bei tiefer Temperatur entstandenen gelben, ätherunlöslichen Substanz ergab, dass diese einen höheren Gehalt an Alanatgruppen im Zusammenhang mit einer höheren Oxydationsstufe des Niobs aufwies, als dies bei dem ZT-Produkt der Fall war.

Die Umsetzung bei -70° z.B. führte zu einer gelben Substanz unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumwasserstoff annähernd im Verhältnis $\text{Nb(V)} : \text{AlH}_3 = 1 : 2$, was nach Gleichung 10 einer Reduktion des Niob(V) zu Niob(III) entsprach ($n = 2$) und zur Aufstellung der formalen Reaktionsgleichung



Anlass gab. Das gelbe Reaktionsprodukt enthielt aber wiederum mehr Aluminium und Wasserstoff, als nach dieser Gleichung zu erwarten war, während gleichzeitig ein entsprechender Mehrverbrauch an Lithiumalanat festgestellt wurde. Die Zusammensetzung des gelben Reaktionsprodukts entsprach annähernd einem Niob(III)-alanat, welches Lithiumalanat im Verhältnis $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 0.5$ gebunden enthielt. Die gelbe Substanz färbte sich beim Erwärmen auf ZT dunkelrot (vergleiche Absatz vorher).

Die als Vorversuche gedachten Umsetzungen sind im Teil C nicht beschrieben (siehe hierzu nächstes Kapitel). Sie zeigten aber deutlich, dass die Reaktion zwischen Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat zu Alanaten des Niobs führte, die offenbar mit überschüssigem Lithiumalanat Komplexe mit stöchiometrischer Zusammensetzung bildeten.

4. Die Reaktion bei getrenntem Einfrieren der beiden Reaktionslösungen und anschliessendem Auftauen

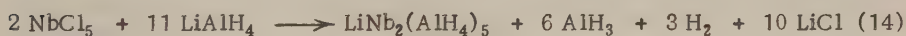
Die Schlussfolgerung, die im letzten Absatz des vorhergehenden Kapitels aufgestellt wurde, war nun zu beweisen. Zur Klärung dieser Frage wurden Versuche mit äusserster Sorgfalt durchgeführt, wobei in Abänderung der im vorhergehenden beschriebenen Methode die Umsetzung an einer Hochvakuumapparatur durchgeführt wurde. So war es möglich, den bei der Reaktion entstandenen Wasserstoff quantitativ zu bestimmen und im Zusammenhang mit der entstandenen Menge an Aluminiumwasserstoff die Oxydationsstufe des Niobs jeweils eindeutig festzulegen.

a. Ausgangsverhältnis LiAlH_4 : NbCl_5 grösser als 5 : 1

α) Darstellung von Lithium-diniob(II)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$

Die ätherischen Lösungen von Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat (NbCl_5 : LiAlH_4 = 1 : 5,75) wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in einer Falle eingefroren (Versuch 7). Anschliessend wurde im Hochvakuum sehr langsam auf ZT aufgetaut. Zwischen -110°C und -100°C entstand ein zähes, orange-braunes Öl, das ab -80°C in eine gelbe, feinverteilte Festsubstanz überging, die sich bei -20°C orange, bei 0°C ziegelrot und bei 25°C prächtig dunkelrot färbte. Das dunkelrote Produkt wurde von der klaren und farblosen Ätherlösung abgetrennt und sorgfältig mit Äther und anschliessend mit Tetrahydrofuran gewaschen. Ausserdem wurde die Substanz noch mit einer ätherischen Trimethylaminlösung gewaschen, um die Gewähr zu haben, dass das Produkt frei von ausgefallenem Aluminiumwasserstoff war (in der Trimethylaminlösung konnte kein Aluminium mehr nachgewiesen werden!).

Der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff (Nb : H_2 = 1 : 1,51) entsprach genau der nach Gleichung 10 für eine Reduktion des Niob(V) zu Niob(II) geforderten Menge Aluminiumwasserstoff, die im Äther- und Tetrahydrofuranfiltrat gefunden wurde (Nb : AlH_3 = 1 : 3,04). Diese Werte, sowie die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts und der Verbrauch an Lithiumalanat ergaben nach folgender Reaktionsgleichung

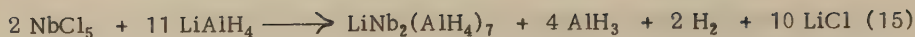


die Darstellung eines Lithium-diniob(II)-alanats $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5 = \text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$.

β) Darstellung von Lithium-diniob(III)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$

Dazu wurden wieder die ätherischen Lösungen von Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in einer Falle eingefroren und nach Herstellen von Hochvakuum langsam bis -70°C erwärmt (Versuch 8). Das intensiv gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde bei dieser tiefen Temperatur von der klaren und farblosen Ätherlösung abgetrennt und mehrmals mit ebenso tief gekühltem Äther und Tetrahydrofuran gewaschen.

Der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff (Nb : H_2 = 1 : 1,02) entsprach der nach Gleichung 10 geforderten und beim Versuch entstandenen Menge Aluminiumwasserstoff (Nb : AlH_3 = 1 : 2,0) für eine Reduktion des Nb(V) zu Nb(III). Diese Werte, sowie die Analyse des Reaktionsprodukts und der Verbrauch an Lithiumalanat ergaben nach folgender Reaktionsgleichung



die Darstellung eines Lithium-diniob(III)-alanats $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7 = \text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$

b. Ausgangsverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$

Bei der Darstellung der im Abschnitt a) beschriebenen Verbindungen war jeweils ein Überschuss an Lithiumalanat über ein Molverhältnis von $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ hinaus verwendet worden. Dies legte nun die Frage nahe, ob es bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat genau im Molverhältnis 1 : 5 gelingen würde, reine Alanate des Niobs, welche kein Lithiumalanat mehr komplex gebunden enthielten, zu erhalten. Das Experiment bestätigte diese Annahme, und es konnten so drei weitere Aluminiumwasserstoffverbindungen des Niobs gefasst werden.

∞) Darstellung von Diniob(II, III)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$

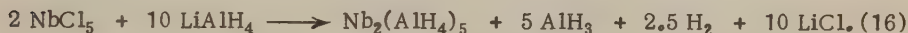
Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat wurden genau im Verhältnis 1 : 5 in beschriebener Weise an der Hochvakuumapparatur zur Umsetzung gebracht (Versuch 9). Dabei wurde zunächst auf -105°C , dann auf -70°C , dann auf -40°C und von da ab jeweils um weitere 10°C bis auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei jeder dieser Temperaturen wurde der entstandene Wasserstoff bestimmt. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Tabelle I

t (°C)	Farbe des Reaktionsprod.	H ₂ (mMol)	H ₂ gesamt (mMol)	Nb : H
-105	orangebraun. Öl	1.89	1.89	1 : 1.32
- 70	gelb (fest)	0.38	2.27	1 : 1.58
- 40	gelborange	0.58	2.85	1 : 1.99
- 30	orange	0.02	2.87	1 : 2.00
- 20	tieforange	0.03	2.90	1 : 2.02
- 10	orangerot	0.07	2.97	1 : 2.07
± 0	rot	0.22	3.19	1 : 2.22
10	dunkelrot	0.18	3.37	1 : 2.35
20	rotbraun	0.27	3.64	1 : 2.54

(Die eingesetzte Menge Niob(V)-chlorid betrug 2.87 mMol).

Das bei 20°C erhaltene rotbraune und ätherunlösliche Produkt zeigte die Zusammensetzung eines Diniob(II, III)-alanats $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5 = \text{Nb}(\text{AlH}_4)_3 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$. Dieses Ergebnis konnte bestätigt werden durch die bei der Reaktion entstandenen Mengen an Wasserstoff ($\text{Nb} : \text{H}_2 = 1 : 1.27$) und Aluminiumwasserstoff ($\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 2.51$). Dies entsprach nach Gleichung 10 einer Reduktion des Niob(V) formal um 2,5 Oxydationsstufen bzw. einem Verhältnis von $\text{Nb(II)} : \text{Nb(III)} = 1 : 1$. Für die Darstellung der Verbindung ergab sich somit die Reaktionsgleichung



β) Darstellung von Niob(III)-alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$

Wie aus Tabelle I hervorgeht, deutet der Reaktionswasserstoff, der beim Erwärmen auf -40°C insgesamt erhalten wurde, nach Gleichung 10 auf eine Reduktion des eingesetzten fünfwertigen Niobs zur dreiwertigen Stufe hin.

Es wurden deshalb wiederum Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat genau im Molverhältnis 1 : 5 in beschriebener Weise umgesetzt (Versuch 10). Das beim vorsichtigen Erwärmen bis -40°C erhaltene, prächtig gelborange gefärbte Produkt wurde bei dieser Temperatur abgetrennt und ausgewaschen. Die Zusammensetzung des Produkts, sowie der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff ($\text{Nb} : \text{H}_2 = 1 : 1.01$) und Aluminiumwasserstoff ($\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 2.08$) sprachen eindeutig für die Bildung von Niob(III)alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ nach der Reaktionsgleichung

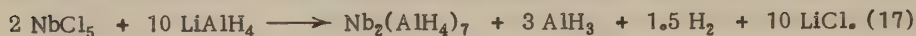


γ) Darstellung von Diniob(III, IV)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$

Wie aus Tabelle I weiterhin hervorgeht, deutete der Wasserstoff, der beim Erwärmen bis -70°C insgesamt erhalten wurde, auf die Bildung einer Verbindung hin, in welcher das Niob die formale Oxydationsstufe +3,5 besaß bzw. in einem Verhältnis von $\text{Nb(III)} : \text{Nb(IV)} = 1 : 1$ vorlag.

Zur Klärung dieser Frage wurden in einem weiteren Versuch (Versuch 11) Niob(V)-chlorid und Lithiumalanat wieder genau im Verhältnis 1 : 5 in beschriebener Weise zur Umsetzung gebracht. Die beim vorsichtigen Erwärmen bis -70°C erhaltene, gelb gefärbte Substanz wurde bei dieser Temperatur von der Lösung abgetrennt und ausgewaschen. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts, sowie der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff ($\text{Nb} : \text{H}_2 = 1 : 0.78$) und Aluminiumwasserstoff ($\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 1.48$) sprachen eindeutig für die

Bildung von Diniob(III, IV)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7 = \text{Nb}(\text{AlH}_4)_4 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ nach der Reaktionsgleichung



c. Zur Frage der Struktur der dargestellten Verbindungen

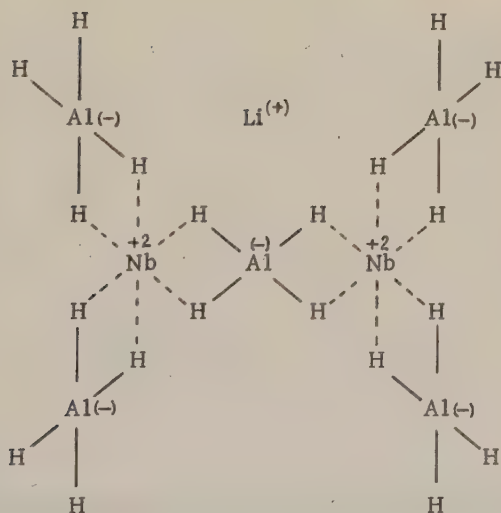
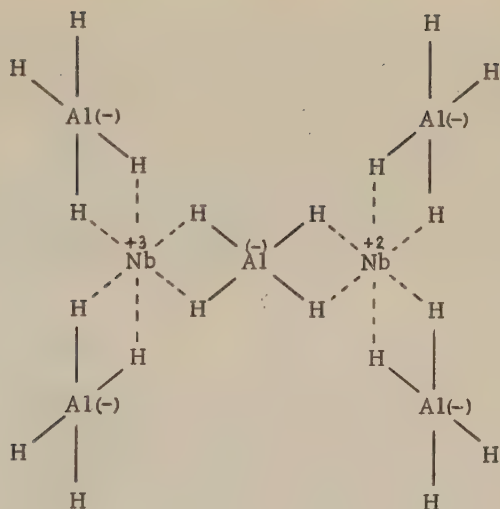
Die Unlöslichkeit der erhaltenen Verbindungen in Äther und Tetrahydrofuran deutet auf einen polaren (eventuell auch polymeren) Charakter hin. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Verbindungstyp, der als Übergang zwischen einem Komplexsalz und einer Wasserstoffbrückenbindung aufzufassen ist.

Sehr unwahrscheinlich ist, dass es sich bei den Diniob-Verbindungen um Komplexsalze der Formel $\text{Nb}[\text{Nb}(\text{AlH}_4)_n]$ mit einem einkernigen Niobalanat-Anionkomplex und einem Niobkation handelt; denn es ist nicht einzusehen, dass im festen Zustand die Alanatgruppen bevorzugt nur einem der beiden Niobatome zugeordnet sind[†]). Auch sterische Gründe sprechen gegen eine derartige Annahme. Eine Anordnung von sieben Alanatgruppen um ein Niobatom, wie sie z.B. bei der Formulierung der Verbindung $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ als Komplexsalz $\text{Nb}[\text{Nb}(\text{AlH}_4)_7]$ auftreten müsste, ist nicht denkbar, da der Ionenradius der AlH_4^- -Gruppe in etwa dem des Jodid-Ions ($r = 2.2 \text{ \AA}$) entsprechen dürfte, eine räumliche Anordnung von sieben Jodid-Ionen um ein Niob ($r = 0.64 \text{ \AA}$) aber räumlich nicht möglich ist (eine derartige Verbindung ist auch nicht bekannt).

Auf Grund dieser Überlegungen müssen für die dargestellten Diniob-Verbindungen zweikernige Komplexe angenommen werden, wie es etwa in nebenstehenden Strukturformeln zum Ausdruck kommt.

Mit Hilfe der beiden Strukturen I und II, die dieselbe Gruppierung aufweisen (ähnliche Farbe !), erklärt sich am besten die Tatsache, dass bei Anwendung eines Molverhältnisses $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5$ von genau 5 : 1 nur eine formale Oxydationsstufe des Niobs von +2,5 (entsprechend einem Verhältnis von $\text{Nb(III)} : \text{Nb(II)} = 1 : 1$ bzw. einer Verbindung $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$) erreicht wird, während bei Anwendung eines Überschusses von Lithiumalanat über das Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ hinaus, aber sonst gleichen Reaktionsbedingungen, das Niob insgesamt zur zweiwertigen Stufe reduziert wird. In den gezeigten Strukturformeln erreicht das Niob, unabhängig von seiner Oxydationsstufe, jeweils die Koordinationszahl 6. Eine Polymerisation über die endständigen

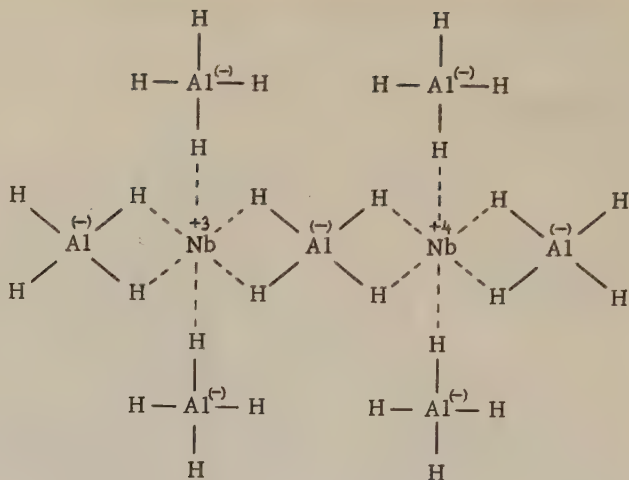
[†]) In Lösung sind derartige "Autokomplexe" möglich, wie L. WINTER³⁷⁾ am Beispiel des Zinkboranats $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ zeigen konnte (in Lösung Zn^{++} und $\text{Zn}(\text{BH}_4)_4^{--}$), da hierbei das entstehende Kation durch Solvation stabilisiert wird.



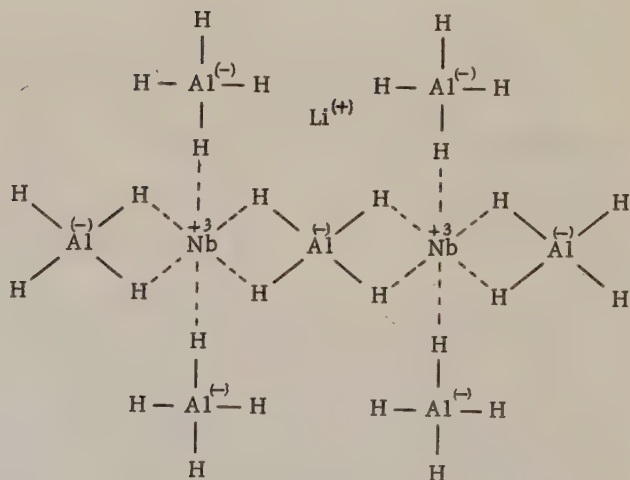
(das Lithium ist selbstverständlich einer der Alanatgruppen zugeordnet).

Alanatgruppen mittels Wasserstoffbrücken ist nicht von der Hand zu weisen und könnte ein weiterer Grund für die Unlöslichkeit der Verbindungen in Äther sein.

$\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (III)



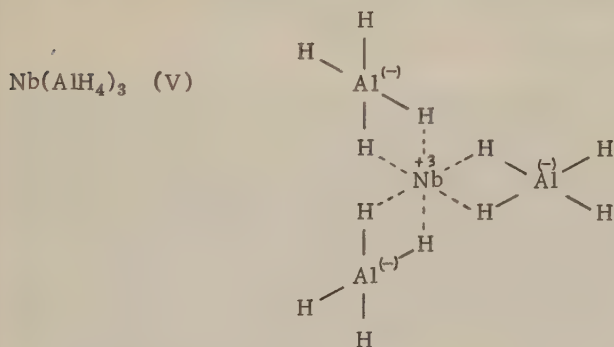
$\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (IV)



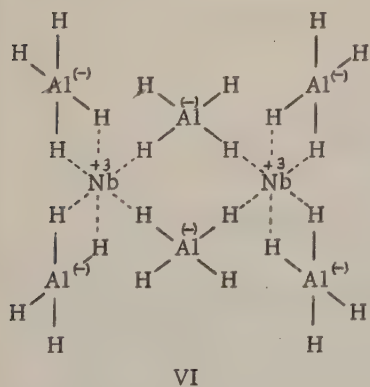
(das Lithium ist auch hier einer der Alanatgruppen zuzuordnen).

Die aufgezeigten Strukturen III und IV erklären wiederum am besten die Tatsache, dass bei Anwendung eines Molverhältnisses $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ (bei -70°) eine formale Oxydationsstufe des Niobs von $+3,5$ (entsprechend einem Verhältnis von $\text{Nb(IV)} : \text{Nb(III)} = 1 : 1$ bzw. einer Verbindung $\text{Nb(AlH}_4)_4 \cdot \text{Nb(AlH}_4)_3$) erreicht wird, während bei Anwendung eines Überschusses von Lithiumalanat über das Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ hinaus, aber sonst gleichen Reaktions-

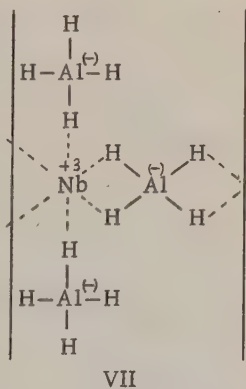
bedingungen, das Niob insgesamt zur dreiwertigen Stufe reduziert wird. Dies ist bei einem Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5$ von genau 5 : 1 erst bei höherer Temperatur (-40°C) der Fall. In den gezeigten Strukturen erreicht das Niob, unabhängig von seiner Oxydationsstufe, die Koordinationszahl 6. Natürlich kann nicht entschieden werden, ob ein Teil der Alanatgruppen, wie es in den gezeigten Strukturformeln III und IV zum Ausdruck kommt, nur über 1 Wasserstoffatom mit dem zentralen Niob in Beziehung steht, oder ob alle Alanatgruppen über je 2 Wasserstoffatome gebunden sind (in diesem Falle müsste Niob die Koordinationszahl 8 ausbilden).



Den Übergang von $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (Struktur III) zu $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (Struktur I) über ein $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$ ($= 2 \text{ Nb}(\text{AlH}_4)_3$) würde allerdings die folgende Struktur VI besser wiedergeben:



Eine polymere Struktur ist gleichfalls möglich +):



+) Eine weitere polymere Struktur, ähnlich der des polymeren Aluminiumwasserstoffs, wobei jedes vierte Aluminiumatom durch ein Niobatomen ersetzt zu denken ist, kann auch in Betracht gezogen werden.

5. Zusammenfassung

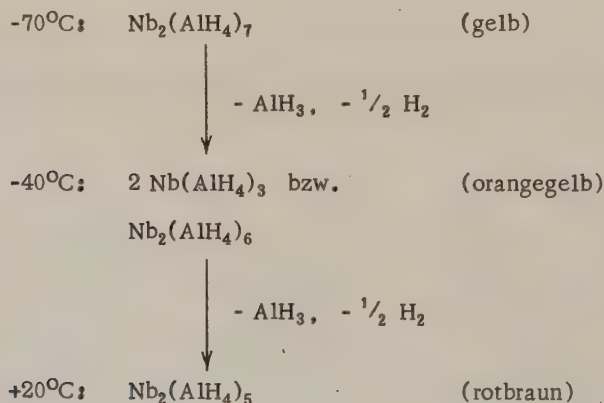
Beim Umsatz von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat in Äther konnten, je nach Reaktionsbedingungen, sechs definierte Niob-Aluminium-Wasserstoffverbindungen erhalten werden.

Beim Umsatz im Verhältnis $\text{NbCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5$ verlief die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung



($n = 3$ bei -70°C , $n = 4$ bei -40°C , $n = 5$ bei ZT)

Bei -70°C erhielt man das gelbe Diniob(III,IV)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$, welches beim langsamen Erwärmen auf -40°C unter Abspaltung von Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff in das orangegelbe Niob(III)-alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ bzw. Diniob(III)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$ überging. Diese Verbindung wiederum ging bei weiterem Erwärmen unter Abspaltung von Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff in ein bei ZT beständiges, rotbraunes Diniob(II,III)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ über.

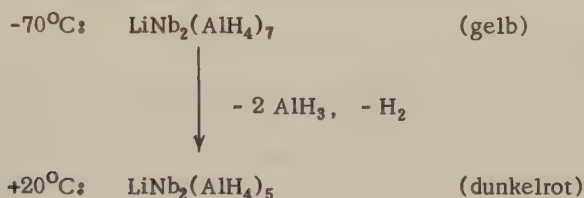


Bei Anwendung eines Überschusses von Lithiumalanat über das Verhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ hinaus verlief die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung

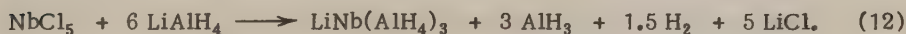


($n = 4$ bei -70°C , $n = 6$ bei ZT).

Das eingesetzte fünfwertige Niob wurde bereits bis -70°C vollständig zur dreiwertigen Stufe reduziert. Es entstand eine, ähnlich $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ zusammengesetzte, gleichfalls gelb gefärbte ^{†)} Verbindung von Niob(III)-alanat und Lithium-alanat im Molverhältnis 2 : 1, ein Lithium-diniob(III)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$. Diese Verbindung ging beim Erwärmen auf ZT unter Abspaltung von Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff in eine Verbindung des zweiwertigen Niobs, ein dunkelrot gefärbtes Lithium-diniob(II)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5 = \text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$ über (vergleiche auch die ähnliche Farbe von $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ ^{†)}).



Schliesslich konnte noch eine weitere Aluminium-Wasserstoffverbindung des zweiwertigen Niobs, das braune Lithium-niob(II)alanat $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3 = \text{LiAlH}_4 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$ erhalten werden. Die Reaktion verlief unmittelbar bei ZT nach der Gleichung



Alle erhaltenen Verbindungen waren in Äther und Tetrahydrofuran unlöslich. In Tetrahydrofuran trat jeweils eine deutliche Farbvertiefung (stärker deformierender Charakter des THF) der Substanzen auf, was auf eine Solvatbildung hindeutete. Lösungsversuche mit den bei ZT stabilen Verbindungen in Benzol, Xylol, Hexan, Petroläther und Essigester zeigten keinen Erfolg. Mit Chloroform reagierten die Verbindungen explosionsartig unter Feuererscheinung.

Die Substanzen sind äusserst wasser- und luftempfindlich. Kleine Mengen der lösungsmittelfreien Verbindungen zersetzten sich an der Luft sofort unter Erwärmen und Entfärbung, grössere Mengen unter Explosion, wobei ein schwarzes Pulver entstand.

Die Verbindungen enthielten den gesamten Wasserstoff als negativen Hydridwasserstoff, der bei der Zersetzung mit Wasser bzw. Säure in Freiheit gesetzt wurde. Das reine Niob(II)-hydrid NbH_2 ist dagegen als metallisches Hydrid in Wasser und nichtoxydierenden Säuren unlöslich ²⁷⁾.

^{†)} Die Farbe der Verbindungen ist also nicht nur von der Wertigkeitsstufe des Niobs, sondern auch von der Zahl der Alanatgruppen im Komplex abhängig.

III. Die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat

Da die Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat erfolgreich verlaufen war und zu mehreren Doppel- und Tripelhydriden des Niobs geführt hatte, war es wünschenswert, auch die Reaktion des homologen, gleichfalls ätherlöslichen Tantal(V)-chlorids mit Lithiumalanat zu untersuchen.

1. Die Reaktion bei getrenntem Einfrieren der beiden Reaktionslösungen und anschliessendem Auftauen

a. Endtemperatur 21°C

Um zunächst einmal ein Bild über den äusserlich sichtbaren Reaktionsablauf zu gewinnen, wurden die ätherischen Lösungen von Tantal(V)-chlorid und Lithiumalanat ($\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5$), getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Reaktionsfalle eingefroren und letztere hoch evakuiert (Versuch 12). Anschliessend wurde langsam unter Rühren (Magnetrührer) auf ZT erwärmt, wobei ab -120°C die Temperatur jeweils um etwa 10°C gesteigert wurde. Dabei konnte folgendes beobachtet werden:

- 110°C : Grosse Menge eines voluminösen, weissen Niederschlags (eventuell noch nicht vollständig geschmolzener Äther). Die Lösung war zart blaugrau.
- 95°C : Flockiger, hellblauer Niederschlag (bereits weniger!). Die Lösung war fast farblos.
- 90°C : Der Niederschlag war fast verschwunden; dafür setzte sich am Boden der Falle ein blaues Öl ab. Die überstehende Lösung war nahezu farblos.
- 80°C : Das Öl zeigte eine dunkelgrüne Farbe.
- 70°C : Das Öl hatte sich über gelbgrün nach gelb verfärbt. Gleichzeitig war es so zäh geworden, dass der Rührmagnet kaum mehr zu bewegen war.
- 60°C : Die Substanz hatte sich verfestigt und klebte an der Fallenwand, konnte jedoch durch mehrmaliges Einfrieren und Wiederauftauen auf -60°C abgelöst und durch gleichzeitiges kräftiges Rühren in ein hellgelb gefärbtes, feinflockiges Produkt übergeführt werden. Die Lösung war klar und farblos.

Die bis hierher entstandene relativ geringe Wasserstoffmenge betrug etwa 70% des insgesamt (beim Erwärmen bis auf ZT) bei der Umsetzung erhaltenen Wasserstoffs.

Beim anschliessenden Erwärmen auf 0°C färbte sich die Substanz kaum merklich dunkler (mehr nach gelb) und beim Erwärmen auf 21°C und zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur orangegelb, während sich gleichzeitig eine weitere geringe Wasserstoffmenge entwickelte.

Der insgesamt entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert und das orangefarbene Reaktionsprodukt abfiltriert und mehrmals mit Äther und dann mit Tetrahydrofuran - um eventuell bereits ausgefallenen polymeren Aluminiumwasserstoff herauszulösen - gewaschen.

Die Analyse des Reaktionsprodukts ergab ein Verhältnis von Ta : Al : H = 1 : 2.25 : 10.65. Bei der Reaktion waren Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid, im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2 = 1 : 0.51$ und $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1 : 2.75$ entstanden. Das im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5$ eingesetzte Lithiumalanat war vollständig verbraucht worden.

Zur Aufklärung des Reaktionsablaufs wurde nun in weiteren Versuchen Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat zunächst wie im vorhergehenden beschrieben zur Umsetzung gebracht, dann das Reaktionsgemisch aber jeweils nur bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt (-80°C , -50°C und 0°C) und von jeder Umsetzung eine Stoffbilanz aufgestellt.

b. Endtemperatur -80°C

Das bei dieser Temperatur (Versuch 13) erhaltene dunkelgrüne Öl wurde mehrmals mit absolutem Äther bei -80°C ausgewaschen (die Lösungen wurden jeweils unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit abpipettiert) und das Reaktionsprodukt und die Ätherlösung analysiert. Der Verbrauch an Lithiumalanat ergab ein Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 4.98$ (ein geringer eingesetzter Überschuss wurde unverbraucht in der Ätherlösung aufgefunden). Das grüne Öl zeigte eine Zusammensetzung von Ta : Al : H = 1 : 3.46 : 14.91. Bei der Reaktion waren Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid, im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2 = 1 : 0.31$ und $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1 : 1.52$ entstanden.

c. Endtemperatur -50°C

Das bei dieser Temperatur (Versuch 14) erhaltene hellgelbe Produkt wurde mehrmals mit Äther und dann mit einer ätherischen Trimethylaminlösung ausgewaschen. Letztere wurde hier an Stelle von Tetrahydrofuran verwendet um eventuell ausgefallenen Aluminiumwasserstoff auszuwaschen, da das Produkt mit Tetrahydrofuran, wie ein vorausgegangener Versuch zeigte, zu einem dunklen schleimigen Niederschlag reagierte, der die Fritte derart verstopfte, dass eine Filtration nicht mehr möglich war.

Für den Verbrauch an Lithiumalanat ergab sich, trotz eines eingesetzten Überschusses, wieder ein Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5.01$. Die hellgelbe Substanz zeigte eine Zusammensetzung von Ta : Al : H = 1 : 2.65 : 12.47.

Bei der Reaktion waren Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid, im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2 = 1 : 0.326$ und $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1 : 2.36$ entstanden.

d. Endtemperatur 0°C

Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 0°C und sechsständigem Rühren bei dieser Temperatur entstand eine intensiv gelb gefärbte Substanz, die abfiltriert und mit Äther und dann mit einer ätherischen Trimethylaminlösung gewaschen wurde (Versuch 15). Trotz eines eingesetzten Überschusses an Lithiumalanat ergab sich auch bei diesem Versuch für den Verbrauch ein Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5.04$. Das Reaktionsprodukt zeigte eine Zusammensetzung von $\text{Ta} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 2.22 : 11.07$. Bei der Reaktion entstanden Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid, im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2 = 1 : 0.44$ und $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1 : 2.81$. Bemerkenswert war bei dieser Reaktion, dass sich die gelbe Substanz in ätherischer Trimethylaminlösung orangerot färbte und dass sie, trotz längerer Behandlung bei 0°C im HV, wobei alles überschüssige Amin abdestillieren musste ($K_{\text{pN}(\text{CH}_3)_3} = 3.4^\circ\text{C}$ bei 760 Torr), Trimethylamin im Verhältnis $\text{Ta} : \text{N}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 0.996$ enthielt. Dieses Verhältnis sprach eindeutig für eine Additionsverbindung mit 1 Mol Amin pro Mol Tantal.

e. Zusammenfassende Betrachtung und Schlussfolgerung (Allgemeine Reaktionsgleichung)

Die folgende Tabelle gibt eine vergleichende Zusammenfassung der unter a), b), c) und d) beschriebenen Ergebnisse.

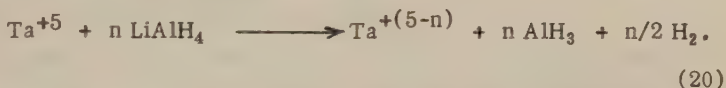
Tabelle II

Vergleich der Versuchsergebnisse der Versuche 13, 14, 15 und 12

Vers. Nr.	End-T (°C)	Verbr. LiAlH_4	Reaktionsprodukt		entstanden	
			$\text{Ta} : \text{Al} : \text{H}$		AlH_3	H_2
13	-80	4.98	1 : 3.46 : 14.91	d.grün. (Öl)	1.52	0.31
14	-50	5.01	1 : 2.65 : 12.47	hellgelb (fest)	2.36	0.326
15	0	5.04	1 : 2.22 : 11.07	gelb	2.81	0.44
12	+21	4.99	1 : 2.25 : 10.65	gelb- orange	2.75	0.51

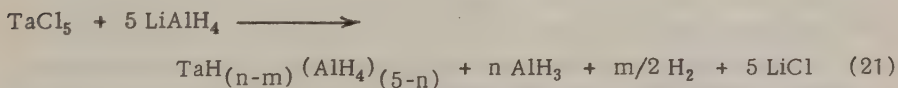
Die Werte in den Spalten 3, 4, 6 u. 7 bedeuten Verhältniszahlen, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid = 1

Die Tabelle zeigt zunächst einmal (Spalte 3), dass der Umsatz bei jedem Versuch im Molverhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5$ erfolgte, was einem quantitativen Austausch der Halogenatome des Tantal(V) gegen Alanatgruppen entsprach. Weiterhin geht aus der Tabelle hervor, dass mit steigender Temperatur der Aluminiumgehalt des Reaktionsprodukts (Spalte 4) geringer wurde, während gleichzeitig die Mengen des entstandenen Wasserstoffs (Spalte 7) und Aluminiumwasserstoffs (Spalte 6) zunahmen. Der entstandene Wasserstoff war ein Kriterium für die Reduktion des Tantal(V) nach der Redoxgleichung



Aus der Tabelle ersieht man nun auf Grund des Wasserstoffwertes (Spalte 7), dass eine quantitative Reduktion zur vierwertigen Stufe ($n = 1$ in Gleichung 20) erst bei ZT zu beobachten war, während bei tieferen Temperaturen jeweils nur eine teilweise Reduktion des Tantal(V) eingetreten war. Bei jedem Versuch war aber unverhältnismässig mehr Aluminiumwasserstoff entstanden, als nach Gleichung 20 zu erwarten war. Andererseits entsprach der Aluminiumgehalt des Reaktionsprodukts, der dem Gehalt an Alanatgruppen gleichzusetzen war (1AlH_4^- pro 1Al), in keinem Falle der effektiven Wertigkeit, die sich auf Grund des Reduktionswasserstoffs nach Gleichung 20 für Tantal berechnen liess. Der restliche Ladungsausgleich wurde durch Hydrid-Ionen besorgt, die die Anzahl der Alanat-Ionen jeweils zur Zahl der positiven Wertigkeit des Tantals ergänzten. Dies äusserte sich in einem Mehrgehalt an elektronegativen Wasserstoff, der bei der Hydrolyse der einzelnen Reaktionsprodukte in Freiheit gesetzt wurde und der jeweils über ein Verhältnis von $\text{H} : \text{Al} = 4 : 1$, wie es für Alanatgruppen dem Aluminiumgehalt entsprechend zu fordern war, hinausging.

Diese Verhältnisse führten zur Aufstellung einer formalen Reaktionsgleichung, die ganz allgemein für die Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat bei verschiedenen Temperaturen Gültigkeit besitzt:



(m und n brauchen in der Gesamtgleichung keine ganzen Zahlen sein !)

Im folgenden sei eine Gegenüberstellung der einerseits nach dieser Gleichung aus n und m berechneten und andererseits aus der Analyse sich ergebenden Zusammensetzung des Reaktionsprodukts für die Versuche 12 mit 15 gegeben:

Versuch 13: m = 0.62 n = 1.52 (-80°)	ber.: Ta H _{0.90} (AlH ₄) _{3.48} gef.: Ta H _{1.07} (AlH ₄) _{3.46}
Versuch 14: m = 0.65 n = 2.36 (-50°)	ber.: Ta H _{1.71} (AlH ₄) _{2.64} gef.: Ta H _{1.87} (AlH ₄) _{2.65}
Versuch 15: m = 0.88 n = 2.81 (0°)	ber.: Ta H _{1.93} (AlH ₄) _{2.19} gef.: Ta H _{2.19} (AlH ₄) _{2.22}
Versuch 12: m = 1.02 n = 2.75 (+21°)	ber.: Ta H _{1.73} (AlH ₄) _{2.25} gef.: Ta H _{1.65} (AlH ₄) _{2.25}

Berücksichtigt man, dass die Wasserstoffwerte bei der Analyse in der Regel etwas zu hoch ausfallen, so stimmen die berechneten und die gefundenen Werte in befriedigender Weise überein.

Auf Grund dieser Atomverhältnisse und wegen der, zumindest bei tieferen Temperaturen, nur teilweisen Reduktion des Tantal(V) zu Tantal(IV) konnte es sich bei den einzelnen Reaktionsprodukten kaum um homogene Verbindungen handeln. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass bei Wiederholungsversuchen unter gleichen Bedingungen bei den angegebenen Temperaturen wohl der Reaktionswasserstoff (also das Mass der Reduktion), nicht aber die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts reproduziert werden konnte (der Aluminiumgehalt schwankte). Vielleicht stabilisierten sich bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Verhältnisse von Verbindungen des fünf- und vierwertigen Tantals, allerdings mit verschiedenem Alanatgehalt, durch Komplexbildung - ähnlich den Niobalanaten - oder durch Polymerisation.

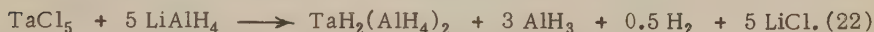
Die Abspaltung von Aluminiumwasserstoff hing augenscheinlich nicht nur von der Reaktionstemperatur, sondern teilweise auch von der Reaktionsdauer ab, wie ein Vergleich der Versuche 12 und 15 zeigt (in Versuch 15, wo nach Erwärmen auf 0°C noch sechs Stunden gerührt wurde, entstand etwas mehr Aluminiumwasserstoff, trotz geringerer Reduktion, als bei Versuch 12, wo nach dem Erwärmen auf 21°C nur zwei Stunden gerührt worden war). In Verfolgung dieser Tatsache gelang es uns, ein Produkt darzustellen, welches ganzzahlige Atomverhältnisse aufwies (siehe folgenden Abschnitt f.).

f. Darstellung von Tantal(IV)-dihydrido-dialanat TaH₂(AlH₄)₂

Tantal(V)-chlorid und Lithiumalanat wurden in beschriebener Weise zur Umsetzung gebracht und das Reaktionsgemisch auf ZT erwärmt, wobei wiederum

eine kräftig gelb gefärbte Substanz erhalten wurde (Versuch 16). Bei 20stündigem Rühren bei 25°C färbte sie sich ziegelrot und zeigte eine Zusammensetzung von $\text{Ta} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 2,06 : 10,2$. Dies entsprach einer Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$. Der Lithiumalanatverbrauch ergab ein Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5,02$, obwohl ein Überschuss ($\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 6,7$) eingesetzt worden war. Bei der Reaktion entstanden Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V)-chlorid, im Verhältnis $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2 = 1 : 0,51$ und $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1 : 2,93$.

Die Reaktion verlief somit nach der Gleichung



Die Gleichung ist ein Spezialfall der allgemeinen Gleichung 21 für $m = 1$ und $n = 3$.

In einem Wiederholungsversuch konnte die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts, einer Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ entsprechend, auch durch Thermolyse, sowie Gleichung 22 durch die übrigen Versuchsdaten bestätigt werden (Versuch 17). Die Thermolyse verlief nach der Gleichung



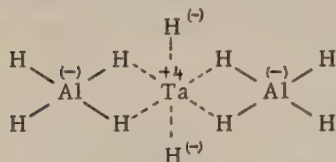
Es ist noch zu erwähnen, dass die in Äther rot ausfallende Substanz in Tetrahydrofuran eine deutlich rotbraune Farbe annahm, was auf eine Ätheratbildung schliessen liess (bei Austausch des Äthers im Molekül gegen Tetrahydrofuran tritt eine Farbvertiefung durch stärkere Deformation ein). Bei der Thermolyse der im Hochvakuum getrockneten Substanz konnte aus dem Gewichtsverlust bei der Zersetzung und dem dabei entstandenen kondensierbaren Anteil eine Additionsverbindung mit 1 Mol THF pro Mol der Verbindung bewiesen werden ($\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$).

g. Zur Frage der Struktur von $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$

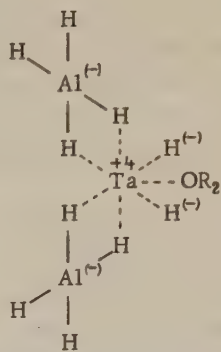
Auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindung in Äther bzw. in Tetrahydrofuran muss für die Verbindung eine polare Struktur bzw. ein Übergangstyp zwischen einem Komplexsalz und einer Wasserstoffbrückenbindung angenommen werden, wie dies etwa das umstehende Formelbild zum Ausdruck bringt.

Die Möglichkeit einer Polymerisation über Wasserstoffbrücken kann zusätzlich in Betracht gezogen werden und zwar entweder über die Alanatgruppen (Koordinationszahl des Al = 6) oder über $(\text{TaH}_2)^{++}$ zu $[(\text{TaH}_2)^{++}]_x$, ähnlich wie man es sich beim Berylliumwasserstoff $(\text{BeH}_2)_x$ vorstellt, wobei jedem Tantal noch zwei Alanatgruppen zugeordnet sind, die ihrerseits wieder mit anderen Alanat-

gruppen in Beziehung treten können, um die Koordinationszahl 6 des Aluminiums zu erreichen. Dies könnte ein weiterer Grund für die Unlöslichkeit der Verbindung in Äther bzw. Tetrahydrofuran sein.

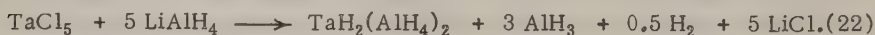


bzw. das
Ätherat:



2. Zusammenfassung

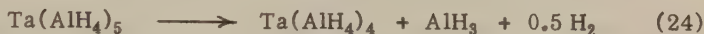
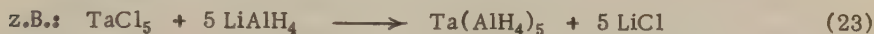
In den Nebengruppen des Periodensystems, besonders in den Gruppen IV bis VII, nimmt die Stabilität der höchsten, der Gruppennummer entsprechenden Ladungsstufe erheblich zu, wenn man innerhalb einer Gruppe des Systems von oben nach unten fortschreitet. Diese Tatsache äussert sich auch in der Reaktion einerseits von Niob(V)-chlorid, andererseits von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumaluminat. Während das fünfwertige Niob bereits bei tiefen Temperaturen über die vierwertige zur dreiwertigen und bei ZT unter bestimmten Bedingungen zur zweiwertigen Stufe reduziert werden konnte, was zur Bildung mehrerer Doppel- und Tripelhydride führte, wurde das fünfwertige Tantal nur zur vierwertigen Stufe (quantitativ erst bei ZT) reduziert. Dabei wurde nur eine einzige definierte Verbindung, ein rot gefärbtes Tantal(IV)-dihydrido-dialanat $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$, erhalten. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Die in Äther rote Substanz färbte sich in Tetrahydrofuran rotbraun unter Bildung eines unlöslichen Tetrahydrofuranats der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$.

Bei tieferen Temperaturen wurde nur eine teilweise Reduktion unter Bildung von Verbindungen wechselnder Zusammensetzung beobachtet, während sich gleichzeitig mit steigender Temperatur aus den einzelnen Reaktionsprodukten

Aluminiumwasserstoff, über das dem jeweiligen Reduktionsgrad entsprechende Verhältnis (nach Gleichung 20) hinaus absplattete, bis bei ZT als Endprodukt $TaH_2(AlH_4)_2$ erhalten wurde. Man muss annehmen, dass die Reaktion über mehrere temperaturabhängige Zwischenstufen verläuft,



bzw. über



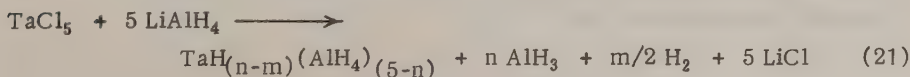
und an einer Stelle dieser Reaktionsreihe der Reduktionsschritt



was letztlich auch zu $TaH_2(AlH_4)_2$ führt. Die Summe der Teilreaktionen ergibt in beiden Fällen Gleichung 22.

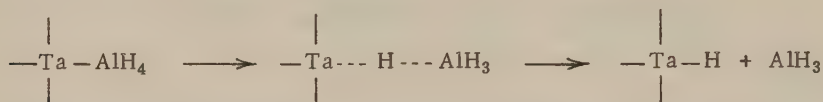
Die Reaktion nach Gleichung 23 musste bereits bei tiefen Temperaturen quantitativ verlaufen sein, wie der jeweilige Verbrauch an Lithiumalanat $LiAlH_4$: $TaCl_5 = 5 : 1$ zeigte. Es war dabei gleichgültig, ob Lithiumalanat in einem über dieses Verhältnis hinausgehenden Überschuss eingesetzt wurde. Die Bildung eines Doppelalanats mit $LiAlH_4$, wie sie beim Niob beobachtet worden war, fand hier also nicht statt. Das nach Gleichung 23 geforderte Tantal(V)-alanat war nicht existenzfähig und zersetzte sich sofort unter Abspaltung von Wasserstoff (Reduktion!) und vor allem Aluminiumwasserstoff, wie es etwa in den Gleichungen 24, 25 und 26 formuliert wurde. Die mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufenden Teilreaktionen führten bei tieferen Temperaturen zu Verbindungsgemischen, was sich in der Zusammensetzung der einzelnen bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Reaktionsprodukte äusserte, die keine ganzzahligen Atomverhältnisse aufwiesen. Bei ZT und langer Reaktionsdauer wurde letztlich das bei dieser Temperatur stabile $TaH_2(AlH_4)_2$ erhalten.

Für die Reaktion galt die allgemeine Gleichung



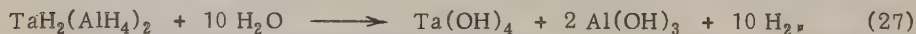
$m \leq 1$; $n \leq 3$, m und n nahmen mit steigender Temperatur zu, bis sie bei ZT die Grenzwerte 1 bzw. 3 erreichten. Gleichung 21 geht dann in Gleichung 22 über.

Die Abspaltung von Aluminiumwasserstoff beruht darauf, dass das Tantal (Ordnungszahl 73) eine wesentlich höhere Kernladung als das Niob (Ordnungszahl 41) bei annähernd gleichem Ionenradius (Lanthanidenkontraktion!) besitzt. Es tritt daher beim Tantal eine wesentlich stärkere Polarisierung der gebundenen Alanatgruppen ein, was zur teilweisen Abspaltung von Aluminiumwasserstoff unter Zurücklassung des elektronegativen Wasserstoffs im Molekül führt, wie folgende schematische Darstellung für eine Alanatgruppe am Tantal(IV) zeigt:



Die Abspaltung erfolgt freiwillig, solange die Polarisierung stark genug ist. Diese nimmt naturgemäss mit der Zunahme des elektronegativen Wasserstoffs am Tantal ab. Im gleichen Masse muss demnach die für die Abspaltung nötige Aktivierungsenergie steigen, wie auch die Temperaturabhängigkeit des Vorgangs zeigt. Während eine erste Abspaltung bereits bei tiefen Temperaturen (geringe Aktivierungsenergie) stattfindet, wird die Abspaltung von Aluminiumwasserstoff aus einer weiteren Alanatgruppe desselben Moleküls erst bei höherer Temperatur erreicht, da eine grössere Aktivierungsenergie für diesen zweiten Schritt nötig ist. In der letztlich bei ZT erhaltenen Verbindung $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ wird offenbar die Polarisierung der Alanatgruppen durch das Tantal durch die Anwesenheit von zwei Hydrid-Ionen bereits überkompensiert, so dass keine weitere Abspaltung von Aluminiumwasserstoff möglich ist. Die Verbindung beginnt sich bei weiterer Temperaturerhöhung ab 60°C unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen (Zerfall in die Elemente).

Die elektronegative Natur des Wasserstoffs in der Verbindung kommt in der Wasserstoffentwicklung mit Wasser zum Ausdruck:



Der genaue Nachweis der Tantal-Wasserstoff-Bindung mittels IR-Spektroskopie scheiterte daran, dass das Produkt bereits durch den Feuchtigkeitsgehalt der Kochsalzfenster sofort zersetzt wurde und der entstehende Wasserstoff die Suspension (in Nujol) aus dem Strahlengang drängte. Eine äusserst schwache Absorption (bei $\sim 2340 \text{ cm}^{-1}$), die dennoch erhalten wurde, lag in dem für eine Ta-H-Schwingung erwarteten Bereich.

Eine Doppelalanatbildung, wie dies beim Niob der Fall war, konnte beim Tantal nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür lag einmal daran, dass das Tantal(V) nur zur vierwertigen Stufe reduziert wurde, zum anderen aber vor allem in dem Bestreben des Tantals, aus den gebundenen Alanatgruppen, durch die im vorhergehenden beschriebene Polarisierung, z.T. Aluminiumwasserstoff abzuspalten. Die Möglichkeit, durch Anlagerung von Lithiumalanat an eine niederwertige Tantalalanatverbindung zu einem Doppelalanat zu gelangen, um dadurch die Konfiguration eines höherwertigen Tantalalanats zu erreichen, ähnlich wie dies beim Niob beobachtet wurde, schied deshalb aus.

C. Beschreibung der Versuche

I. Experimentelle Hilfsmittel

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien

a. Lithiumalanat LiAlH_4 (ätherische Lösung):

Lithiumalanat wurde durch rasches Zutropfen einer Lösung von Aluminiumchlorid in feuchten Äther zu einer ätherischen, hochaktiven Lithiumhydridsuspension (Überschuss) dargestellt (modifiziert nach H.J. SCHLESINGER u. A.E. FINHOLT ³⁾ und G.N. SCHRAUZER ³¹⁾). Die Lithiumhydridsuspension wurde durch 40stündiges Mahlen von griessförmigem Lithiumhydrid unter absolutem Äther gewonnen.

Die erhaltene, etwa einmolare ätherische Lithiumalanatlösung wurde je nach Bedarf mit absolutem Äther verdünnt. Die jeweilige Molarität der verdünnten Lösungen wurde durch genaue Bestimmung des Lithium-, Aluminium- und Wasserstoffgehalts ermittelt.

b. Lithiumboranat LiBH_4 (ätherische Lösung):

Lithiumboranat wurde nach O. KLEJNOT ¹²⁾ durch Einleiten von Diboran in ätherische Lithiumhydridsuspension (Überschuss) hergestellt. Die erhaltene, etwa 0.8molare Lösung wurde nach Bedarf mit absolutem Äther verdünnt und die Molarität dieser Lösungen durch Bestimmung des Lithium-, Bor und Wasserstoffgehalts festgelegt.

c. Gold(III)-chlorid AuCl_3 :

Reines, wasserfreies Gold(III)-chlorid wurde durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über reines, metallisches Gold (frisch gefällt und getrocknet) bei 280°C nach einer von W. FISCHER u. W. BILTZ ³²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Die tieforange gefärbten, lanzenförmigen Nadeln wurden im HV von anhaftendem Chlor befreit und unter trockenem Stickstoff aufbewahrt. Die Analyse ergab ein Verhältnis von $\text{Au} : \text{Cl} = 1 : 3$.

d. Ätherische Gold(III)-chloridlösung:

Tief orange gefärbte Lösungen wurden erhalten durch portionsweises Eintragen von insgesamt 800 bis 1000 mg Gold(III)-chlorid unter Stickstoff in 50 ml abs. Äther bei -30°C unter kräftigem Rühren. In geringer Menge fielen dabei schwarz-grüne Flocken aus. Die Lösungen wurden kurz vor Gebrauch hergestellt und unterhalb 0°C unter Feuchtigkeitsausschluss in die Reaktionsfalle filtriert und dort, nach Entnahme einer Probe zur Gehaltsbestimmung, sofort eingefroren. Bei Erwärmen auf ZT fielen aus der Lösung gelbe Flocken aus, die sich rasch unter Dunkelfärbung und Goldabscheidung zersetzten.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung einer ätherischen Gold(III)-chloridlösung war folgende: Zunächst wurde 1 g eines von der DEGUSSA bezogenen Goldchloridpräparats ($\text{HAuCl}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) in absolutem Äther bei ZT gelöst. Es waren dazu 80 bis 100 ml Äther nötig, um das sich zunächst bildende ölige Ätherat der Tetrachlorgoldsäure $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ²⁴) in Lösung zu bringen (die Lösung zersetzte sich bei ZT langsam unter Dunkelfärbung und Goldabscheidung). Durch längeres Rühren der wasser- und chlorwasserstoffhaltigen Lösung mit hochaktiver Lithiumhydridsuspension bei 0° bis 10°C konnte nach Filtration eine wasserfreie, reines Gold(III)-chlorid enthaltende Ätherlösung erhalten werden. Die Analyse ergab ein Verhältnis von $\text{Au} : \text{Cl} = 1 : 3$.

e. Niob(V)-chlorid NbCl_5 :

Niob(V)-chlorid wurde durch Umsetzung von Niobpentoxid mit Thionylchlorid im Bombenrohr bei 200°C gewonnen und nach Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte durch Sublimation gereinigt. Das gelbe Produkt zeigte eine Zusammensetzung von $\text{Nb} : \text{Cl} = 1 : 5$.

f. Tantal(V)-chlorid TaCl_5 :

Tantal(V)-chlorid wurde in analoger Weise durch mehrstündiges Erhitzen von Tantalpentoxid mit Thionylchlorid im Bombenrohr bei 240°C erhalten und durch Sublimation gereinigt ³³). Das nahezu farblose Produkt zeigte eine Zusammensetzung von $\text{Ta} : \text{Cl} = 1 : 5$.

g. Ätherische Lösungen von Niob(V)-chlorid und Tantal(V)-chlorid:

Beide Chloride waren in absolutem Äther relativ gut löslich (NbCl_5 : gelbe Lösung, TaCl_5 : farblose Lösung). Da die Lösungen bei ZT in starkem Masse der Ätherspaltung unterliegen, wurden sie bei tiefer Temperatur aufbewahrt. Da hierbei die Monoätherate ³⁴) in schönen Kristallen ausfielen, mussten die Lösungen vor Gebrauch jeweils auf ZT erwärmt werden, wobei die Ätherate in Lösung gingen. Der Gehalt wurde durch Metall- und Chloranalyse bestimmt. Da sich das Chlor/Metall-Verhältnis nach mehrmaligem Erwärmen auf ZT merklich verringerte (Ätherspaltung!), wurden nach zwei bis drei Entnahmen für Versuche frische Lösungen bereitet.

h. Ätherische Trimethylaminlösung:

Dazu wurde wasserfreies Trimethylamin (Merck) in absoluten Äther einge-leitet, wobei 0.5- bis 0.6moleare Lösungen erhalten wurden. Der Gehalt wurde acidimetrisch bestimmt.

i. Lösungsmittel:

Für alle Versuche waren absolut wasserfreie Lösungsmittel erforderlich.

Diäthyläther wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid und metallischem Natrium zur völligen Absolutierung über Lithiumalanat am Rückfluss gekocht. Zwischen Kolben und Rückflusskühler befand sich ein zweimal gewinkeltes Zwischenstück, an dem seitlich ein mittels eines Hahnes verschliessbares Ablaufrohr angebracht war, in das der im Kühler kondensierte Äther tropfte. Der Apparat konnte so durch Öffnen des Hahnes stets absoluter Äther in beliebiger Menge entnommen werden. Der Äther zeigte auf Zugabe von Lithiumalanat keine Reaktion mehr (keine Gasentwicklung, keine Trübung).

Tetrahydrofuran wurde, nach Vortrocknen durch Kochen mit met. Natrium, in einer ähnlichen Apparatur über flüssigem Kalium (Fp: 63°C , $K_{\text{p THF}}: 68^{\circ}\text{C}$) absolutiert und zeigte gleichfalls mit Lithiumalanat keine Reaktion mehr.

Die dargestellten Substanzen und Lösungen waren alle äusserst hydrolyseempfindlich. Sie wurden deshalb in Schlenkschen Fallen unter trockenem N_2 aufbewahrt. Durch gleichzeitiges Einblasen von trockenem Stickstoff bei Substanzentnahme war ein Eindringen von Feuchtigkeit (und Luftsauerstoff) nicht möglich.

2. Analysenmethoden

a. Lithiumalanat:

1 bis 2 ml der ätherischen Lösung wurden an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt. Nach Abtöplern und Messen des entwickelten Wasserstoffs wurde in der wässrigen Lösung der Gehalt an Lithiumhydroxid und Aluminium bestimmt.

b. Lithiumboranat:

1 bis 2 ml der ätherischen Lösung wurden an der HV-Apparatur mit einer bekannten Menge 0.1n Mineralsäure zersetzt. Nach Abtöplern und Messen des entwickelten Wasserstoffs wurde zunächst die überschüssige Säure mit 0.1n Natronlauge zurücktitriert (Differenz = LiOH) und anschliessend der Borgehalt bestimmt.

c. Lithiumhydroxid:

Die Bestimmung erfolgte entweder durch direkte Titration mit 0.1n Schwefelsäure (in der Siedehitze bei Gegenwart unlöslicher Metallhydroxide) oder durch Rücktitration eines Säureüberschusses. Indikator: Bromthymolblau.

d. Aluminium:

Aluminium wurde in bekannter Weise mit Oxin aus schwach essigsaurer Lösung gefällt und das Oxinat bei 140°C auf Gewichtskonstanz gebracht.

e. Bor:

Bor wurde wie üblich in wässriger Lösung als Mannitoborsäure durch Titration mit 0,1n Natronlauge bestimmt. Indikator: Phenolphthalein.

f. Diboran:

Freies Diboran wurde in der HV-Apparatur durch Zersetzung mit methanolischer Salzsäure, Messen des Hydrolysewasserstoffs und anschließende Bortitration (e) bestimmt.

g. Gemische von Lithiumalanat/Aluminiumwasserstoff:

Nach der Zersetzung an der HV-Apparatur mit Wasser, Messen des Hydrolysewasserstoffs, Titration des entstandenen Lithiumhydroxids und Bestimmung des Aluminiumgehalts ergab sich durch Vergleich der Analysenwerte die Zusammensetzung des Gemisches ($\text{LiOH} = \text{LiAlH}_4$, Al-Überschuss = AlH_3).

h. Chlorid:

Die Bestimmung des Chlorids erfolgte nach VOLHARD unter Verwendung einer 0,1n Silbernitrat- und einer 0,1n Kaliumrhodanidlösung. Indikator: Eisenammonalaun.

i. Trimethylamin:

Trimethylamin wurde in üblicher Weise durch den Verbrauch an 0,1n Mineralsäure bestimmt.

k. Gold:

Gold wurde gravimetrisch als Metall bestimmt. Aus Goldsalzlösungen wurde das Gold in schwach mineralsaurem Milieu mit Hydrazinhydrat oder Sulfidlösung gefällt, und bei 800°C auf Gewichtskonstanz gebracht.

l. Niob:

Niob wurde gravimetrisch durch Ausfällen als Niobpentoxidhydrat und anschließendes Entwässern zu Niobpentoxid bei 1000° bestimmt (siehe auch n).

m. Tantal:

Tantal wurde gravimetrisch durch Ausfällen als Tantalpentoxidhydrat aus saurer Lösung und anschliessendes Entwässern zu Tantalpentoxid bei 1000°C bestimmt (siehe auch o).

n. Trennung von Niob und Aluminium:

Da die wenigen in der Literatur aufgefundenen Trennverfahren teilweise komplizierterer Natur waren und bei Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit häufig durchzuführenden quantitativen Trennung von Niob und Aluminium nicht befriedigen konnten, wurde ein neues, auch allgemein anwendbares Verfahren ausgearbeitet.

Die Hydrolyseprodukte der dargestellten Niob-Aluminium-Hydrate enthielten jeweils Aluminiumhydroxid und Hydroxide bzw. Oxidhydrate eines niederwertigen Niobs (schwarzbraune Substanz). Bei Zusatz von Schwefelsäure (5 ml konz. H_2SO_4 auf 200 ml H_2O) und einiger Tropfen Perhydrol entstand eine hellgelb gefärbte, klare Lösung bereits bei ZT. War dies nicht der Fall, wurde längere Zeit mit stärkerer, teilweise mit konzentrierter Schwefelsäure und mehr Perhydrol gekocht bis alles in Lösung war (dies war dann nötig, wenn die vorangegangene Hydrolyse zu heftig verlaufen war, wodurch das Niob teilweise zu Metall reduziert worden war).

Die gelbe Lösung, die Niob als löslichen Niobperoxo-Komplex enthält (in saurer, wasserstoffperoxidhaltiger Lösung liegt Niob wahrscheinlich als $\text{Nb}(\text{O}_2)^{+3}$ -Ion oder als komplexes Ion mit dieser Baugruppe vor ^{35,36}), wurde mit Ammoniak soweit neutralisiert, dass eben noch kein Aluminiumhydroxid ausfiel. Beim anschliessenden Zutropfen von schwefliger Säure in der Siedehitze, bis ein deutlicher Geruch nach Schwefeldioxid wahrnehmbar war, fiel das Niob als Oxidhydrat ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in Form weisser, sehr gut filtrierbarer Flocken aus. Nach Vertreiben des Schwefeldioxids durch längeres Sieden wurde die Erdsäure abfiltriert (Weissbandfilter!) und mit heissem Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Sulfat-Ionen mehr nachweisbar waren. Der Rückstand wurde getrocknet und bei 1000° auf Gewichtskonstanz gebracht. F_{Nb} als $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.69905$.

Im Filtrat wurde Aluminium und wenn nötig Chlorid in üblicher Weise bestimmt.

Die Methode ist ohne weiteres allgemein zur Trennung von Niob und Aluminium anwendbar, wenn man z.B. ein Oxidgemisch der beiden Elemente mit der sechsfachen Menge Kaliumpyrosulfat aufschliesst und den gepulverten Aufschluss portionsweise in eine siedende Lösung von 5 ml konz. H_2SO_4 und 2 ml H_2O_2 (30proz.) in 200 ml H_2O pro 600 mg Oxidgemisch einträgt. Die entstehende gelbe Lösung wird wie oben beschrieben weiterverarbeitet.

Der Fehler der Bestimmung betrug im ungünstigsten Fall 1%.

o. Trennung von Tantal und Aluminium:

Die Trennung wurde analog der unter n) beschriebenen Niob/Aluminium-trennung durchgeführt. Allerdings erhält man hier eine klare Schwefelsäure-Peroxidlösung nur bei sehr geringen Tantalkonzentrationen, da Tantal wohl einen Peroxo-Komplex (farblos) bildet, dieser jedoch erheblich leichter unter Abscheidung von Erdsäure zerfällt, als die Niobperoxo-Verbindung. Die Fällung des Tantalpentoxidhydrats wird quantitativ und vor allem auch gut filtrierbar bei Zusatz der Sulfitlösung. Um das Ausfallen von Aluminiumhydroxid zu verhindern, kann hier in stärker saurer Lösung gearbeitet werden, da Tantal(V) in noch stärkerer Masse als Niob(V) der Hydrolyse unterliegt. Nach Verkothen des Sulfits, Filtration und Auswaschen der Erdsäure wird diese bei 1000°C auf Gewichtskonstanz gebracht. F_{Ta} als Ta_2O_5 = 0.819.

Im Filtrat wird Aluminium und gegebenenfalls Chlorid wie üblich bestimmt.

p. Wasserstoff:

Der bei Umsetzungen oder Zersetzungsreaktionen in der HV-Apparatur entwickelte Wasserstoff wurde von kondensierbaren Stoffen befreit (Durchleiten durch mehrere mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen) und in ein bekanntes Volumen getöplert.

Das Messvolumen bestand aus der Leitung und zwei Zusatzvolumina, die je nach der Menge des Wasserstoffs benützt wurden.

Leitungsvolumen (bei Manometerstand 720 Torr):	281,50 ml
10 mm Manometerleitung entsprachen:	0,48 ml
Zusatzvolumen I:	276,00 ml
Zusatzvolumen II:	1229,50 ml

Aus dem bekannten Volumen und den gemessenen Druck- und Temperaturwerten ergab sich die Menge des Wasserstoffs in mMol nach

$$\text{mMol H}_2 = \frac{p \cdot v \cdot 273}{T \cdot 760 \cdot 22414}$$

p = Druck (Torr)
 v = Volumen (ml)
 T = Raumtemperatur (°K)

3. Apparative Hilfsmittel und Arbeitsmethodik

Das Arbeiten mit extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen, wie Hydriden, erfordert eine geschlossene Apparatur. Soweit möglich, wurden die Umsetzungen der Reaktionspartner, sowie die Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Hydrolyse bzw. Thermolyse an einer Hochvakuumapparatur vorgenommen,

nicht zuletzt auch deshalb, weil dadurch eine sehr genaue quantitative Bestimmung des Wasserstoffs möglich war.

Die verwendete HV-Apparatur gliederte sich in einen Pumpenteil, einen Mess- teil und einen Fallen- und Reaktionsteil. ³⁸⁾

Der Pumpenteil bestand aus einer Ölpumpe (VP 2, Leybold) zur Erzeugung eines Vorvakuums und einer dreistufigen Quecksilberdampf-Diffusionspumpe (Leybold) zur Erzeugung eines Hochvakuums, sowie einer Töplerpumpe zum Transport des volumetrisch zu bestimmenden Wasserstoffs aus dem Reaktionsteil in den Messteil mit bekanntem Volumen.

Der Fallen- und Reaktionsteil bestand aus drei, mittels Schiffscher Hähne voneinander abtrennbaren Fallenräumen, die jeweils zur Druckmessung mit einem Manometer verbunden waren. An die einzelnen Fallenräume waren mehrere durch Schiffsche Hähne verschliessbare Ansatzstücke angebracht, an die mittels NS-Schliffen die gewünschten Reaktionsgefässe (Fallen, Absaugvorrichtung usw.) angeschlossen werden konnten.

Die Umsetzungen selbst wurden, wenn bei den einzelnen Versuchen nicht anders beschrieben, wie folgt ausgeführt:

Es sei vorausgeschickt, dass selbstverständlich alle Operationen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden. Die verwendeten Geräte wurden an der HV-Apparatur ausgeheizt und nur bei gleichzeitigem Durchleiten von trockenem und gereinigtem Stickstoff geöffnet.

In eine Falle (Abbildung 1) wurde die Reaktionslösung (1) mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Darauf wurde im HV eine Schicht (2) absoluten Äthers (von LiAlH_4 weg) aufkondensiert. Nun wurde die zweite Reaktionslösung aus einer Messpipette (verschliessbar!) aufgetropft und sofort eingefroren (Schicht 3). Die Falle wurde mit einem Schliffstopfen verschlossen, hoch evakuiert und das Reaktionsgemisch mittels eines Petrolätherbades auf -120°C aufgetaut. Während der reine Äther (2) zunächst noch fest blieb, schmolzen die beiden Reaktionslösungen (1) und (3) und gingen über feinste Kanälchen, die sich zwischen Gefässwand und Ätherpfropf bildeten, ineinander über. Die auftretende Reaktionswärme konnte so vom Kühlbad bzw. von noch festem Äther sofort aufgenommen werden. Anschliessend konnte, je nach Bedarf, auf eine höhere Temperatur erwärmt werden, wobei ein Magnetrührer für die Durchmischung des Reaktionsgemisches sorgte.

Das jeweils erhaltene unlösliche Reaktionsprodukt wurde nach Abtöplern des entstandenen Wasserstoffs mittels der in Abbildung 2 gezeigten Absaugvorrichtung, die eine Filtration auch bei -120°C gestattete, von der Lösung abgetrennt (die Wirkungsweise geht aus der Abbildung hervor). Für das Auswaschen des Niederschlags war es sehr vorteilhaft, wenn man nach Einbringen der Waschlösung in

den Frittenteil die Auffangfalle (in der das Filtrat jeweils sofort eingefroren wurde) kurz erwärmte. Dadurch entstand ein Überdruck in der Falle, der sich durch die Fritte in den Frittenteil auszugleichen suchte. Das auf der Fritte fest-sitzende Reaktionsprodukt wurde so abgelöst und konnte mittels eines seitlich angebrachten Magnetrührers in der Waschflüssigkeit aufgewirbelt werden.

Weiterhin war es zweckmässig, den nicht im Kühlbad befindlichen Teil des Kapillarrohres zu kühlen, um eine Destillation des Lösungsmittels (vor allem bei langsamer Filtration) in die Auffangfalle unter Zurücklassung von Substanz in der Kapillare und eine dadurch hervorgerufene Verstopfung zu verhindern.

Nach beendeter Filtration wurde die Auffangfalle durch eine Verschlusskappe ersetzt, das Absauggerät hoch evakuiert und die auf der Fritte befindliche Substanz hydrolytisch oder thermisch zersetzt. Da die Hydrolyse in den meisten Fällen äusserst heftig verlief, wurde sie bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

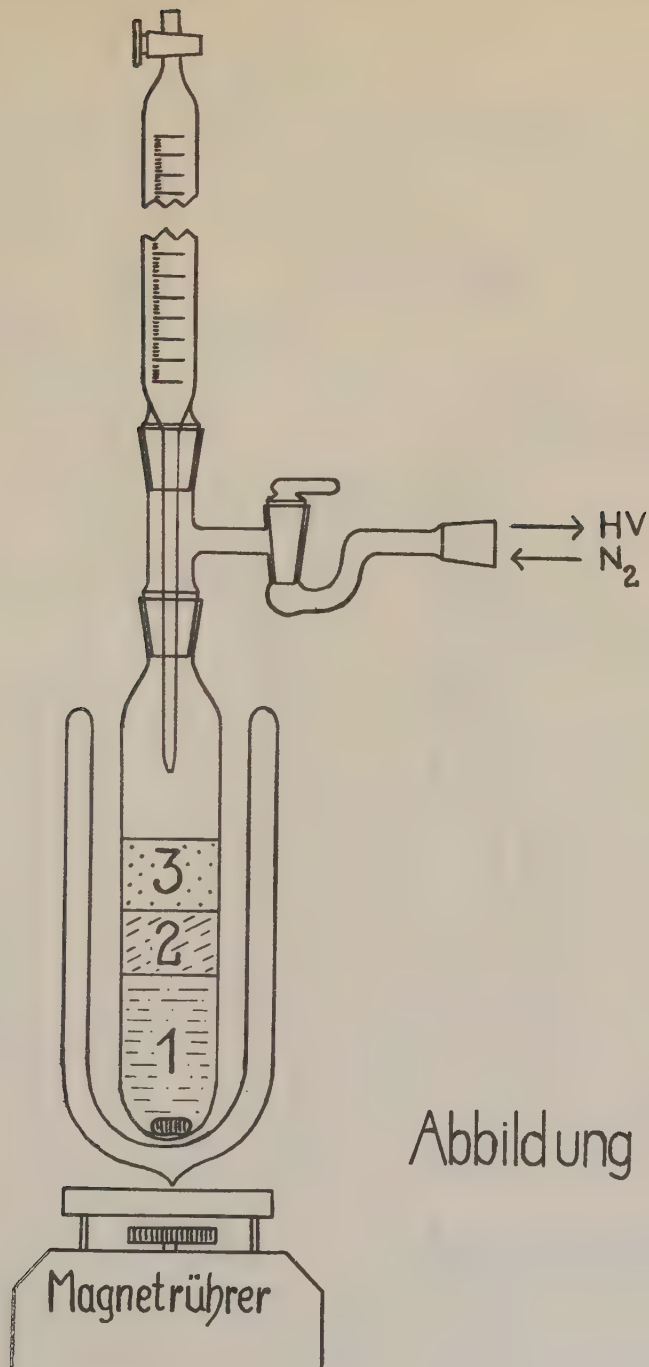


Abbildung 1

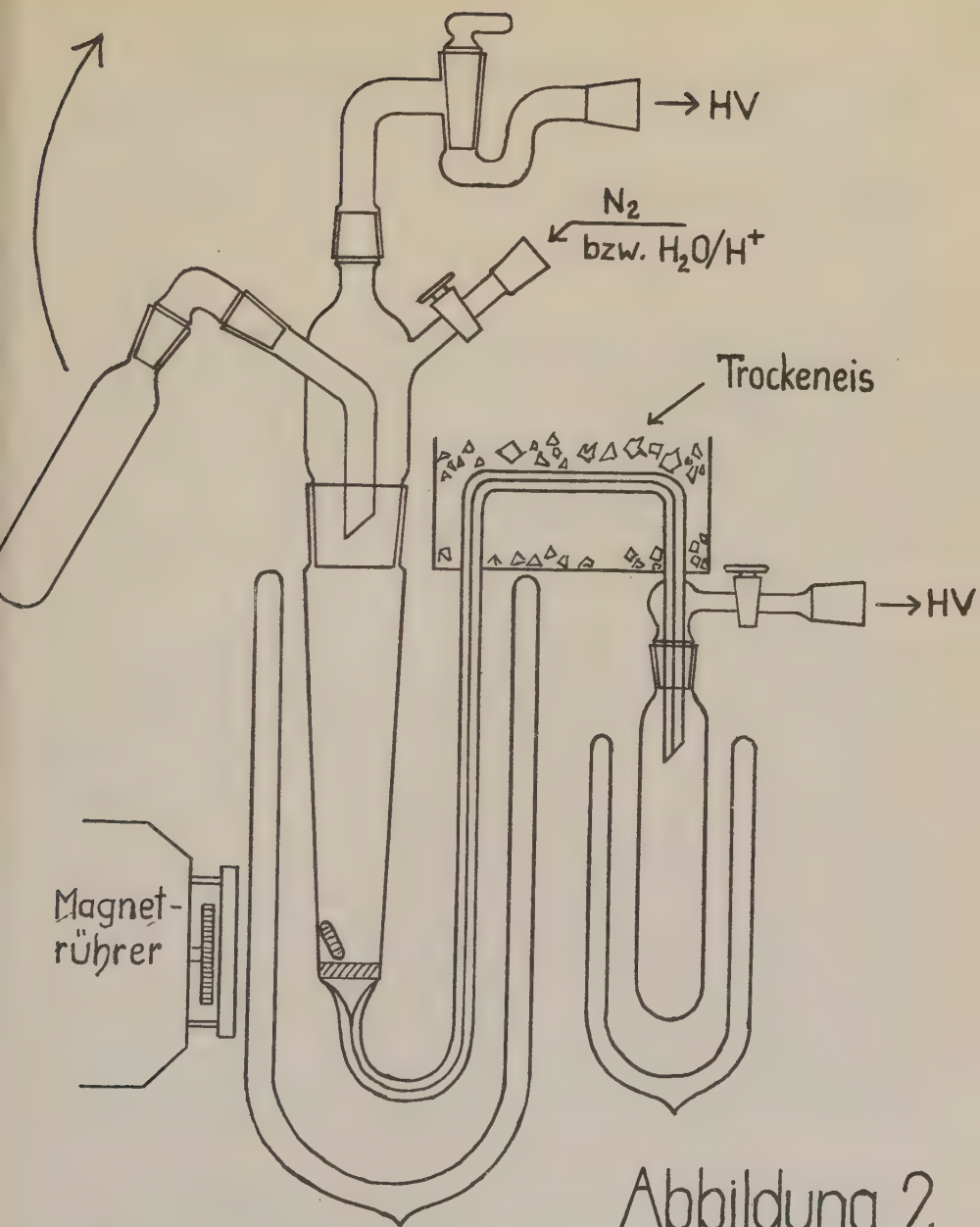


Abbildung 2

II. Die Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat

Versuch 1

Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 3 in Äther bei -120°C .

I. Durchführung:

50 ml einer ätherischen Gold(III)-chloridlösung (etwa = 0.6 mmol AuCl_3) wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, mit 6 ml einer Lithiumalanatlösung (= 1.86 mmol LiAlH_4) eingefroren. Anschliessend wurde die Falle hoch evakuiert und auf -120°C aufgetaut. Sobald die beiden Reaktionslösungen zusammentrafen, bildeten sich dunkelbraune Flocken unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Diese war nach etwa drei Stunden, als der gesamte feste Äther geschmolzen war, beendet. Das dunkelbraune Produkt setzte sich dann langsam ab. Die überstehende Lösung war klar und farblos. Der Wasserstoff wurde abgetöplert und bestimmt (siehe II, 1).

Die Reaktionslösung wurde bei -120°C in der Absaugvorrichtung vom Rückstand abgetrennt. Dieser wurde zweimal mit -120°C kaltem Äther gewaschen. Das Filtrat, einschliesslich Waschäther, wurde in der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt, der entstandene Wasserstoff getöplert und in der wässrigen Lösung wurden Lithiumhydroxid, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Nach Anschluss der Absaugvorrichtung an die HV-Apparatur wurde der auf der Fritte befindliche Reaktionsrückstand längere Zeit auf 200°C erhitzt. Die Hauptmenge des dabei entwickelten Wasserstoffs entstand zwischen 20° und 120°C . Der Wasserstoff wurde abgetöplert und bestimmt (siehe II, 2). Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum thermisch zersetzten Produkt war eine langsame Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Nach beendeter Reaktion wurde der Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 2). Die wässrige Lösung wurde aus der Fritte abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgewaschen und in der Lösung, einschliesslich Washwasser, der Gehalt an Aluminium und Chlorid ermittelt (siehe II, 2). Der Rückstand (met. Gold) und das in geringer Menge an der Gefässwandung der Reaktionsfalle haftende metallische Gold wurden in üblicher Weise bestimmt (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24.5^{\circ}\text{C}} = 64 \text{ Torr} \quad v_{24.5^{\circ}\text{C}} = 284 \text{ ml}$$

Wasserstoff:

$$0.98 \text{ mmol H}_2$$

2. Analyse des ätherunlöslichen Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Thermolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{25^{\circ}\text{C}} = 112 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 287 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Thermolyse): 1.73 mmol H_2

Bestimmung des bei der anschliessenden Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{25^{\circ}\text{C}} = 113 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 287 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 1.74 mmol H_2

Gold: 129.9 mg = 0.66 mmol Au

Aluminium: 551.7 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3 = 32.4 \text{ mg Al} = 1.20 \text{ mmol Al}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 12.32 \text{ ml} = 1.23 \text{ mmol Cl}$

3. Analyse der abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{25^{\circ}\text{C}} = 122 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 285 \text{ ml}$$

Wasserstoff: 1.88 mmol H_2

Die wässrige Lösung reagierte neutral. Es konnte deshalb kein Lithiumhydroxid vorgelegen sein.

Aluminium: 291.8 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3 = 17.13 \text{ mg Al} = 0.64 \text{ mmol Al}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 7.49 \text{ ml} = 0.75 \text{ mmol Cl}$

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydrolyt.}} = 0.64 : 1.88 = 1 : 2.94$ sprach eindeutig für 0.64 mmol AlH_3 .

III. Diskussion des Versuchs:

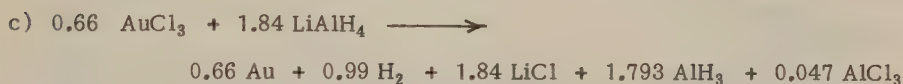
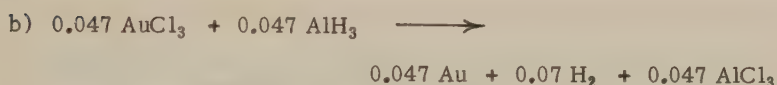
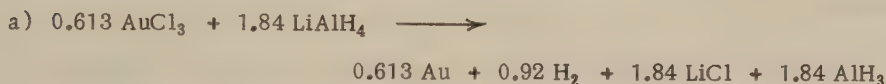
Auf Grund der Analysenergebnisse reagierte die Hauptmenge des eingesetzten Gold(III)-chlorids nach der Gleichung



Da etwas weniger Lithiumalanat, als dem Verhältnis $\text{AuCl}_3 : \text{LiAlH}_4$ wie 1 : 3 entsprach, eingesetzt worden war, reduzierte eine geringe Menge des nach Gleichung 6 entstandenen Aluminiumwasserstoffs das restliche Gold(III)-chlorid nach der Gleichung



In unserem Falle, bei eingesetzten 0.66 mMol Gold(III)-chlorid und 1.84 mMol Lithiumalanat berechnen sich dann folgende Umsatzgleichungen (die Zahlen bedeuten mMol):



Gleichung c) entsprechend wurden im einzelnen erhalten:

Gold: (siehe II, 2) 0.66 mMol Au

Wasserstoff: (siehe II, 1) 0.98 mMol H₂

Aluminiumwasserstoff: 1.79 mMol AlH₃

0.64 mMol Aluminiumwasserstoff wurden in der Ätherlösung nach der Reaktion gefunden (siehe II, 3). Aus dem Reaktionsprodukt (siehe II, 2) errechnen sich, auf Grund des Verhältnisses von H_{therm.}: Al (= 3 : 1 = 3.46 : 1.15) 1.15 mMol Aluminiumwasserstoff. Dieser Wert konnte dadurch bestätigt werden, dass der beim Zusatz von Säure zum thermisch zersetzten Produkt entwickelte Wasserstoff dem nach der Gleichung $\text{AlH}_3 \xrightarrow{\text{T}} \text{Al} + 1.5 \text{ H}_2$ entstandenen, metallischen Aluminium (aus 1.15 mMol AlH₃ = 1.15 mMol Al_{met.}) entsprach.

Das restliche Aluminium (1.20 - 1.15 = 0.05 mMol Al) wurde dem nach Gleichung c) geforderten Aluminiumchlorid zugeordnet:

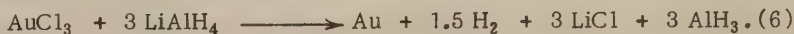
Aluminiumchlorid: 0.05 mMol AlCl₃

Lithiumchlorid: 1.83 mMol LiCl

Die im Reaktionsprodukt und in der Ätherlösung aufgefundenen Chloridwerte (siehe II, 2 und 3) wurden, abzüglich 0.15 mMol Chlorid (entsprechend den 0.05 mMol AlCl₃), dem Lithiumchlorid zugeschrieben (1.23 - 0.15 = 1.08; 1.08 + 0.75 = 1.83).

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 3 bei -120°C in absolutem Äther verlief die Reaktion quantitativ nach der Gleichung



Versuch 2

Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 0.75 in Äther bei -120°C .

I. Durchführung:

50 ml einer Gold(III)-chloridlösung (etwa 2 mMol AuCl_3) und 5 ml Lithiumalanatlösung (≈ 1.56 mMol LiAlH_4) wurden in beschriebener Weise bei -120°C zur Umsetzung gebracht. Es bildeten sich wiederum dunkelbraune Flocken unter Wasserstoffentwicklung. Diese war nach etwa sechs Stunden beendet. Die zu Beginn etwas stärkere Wasserstoffentwicklung dauerte auch noch an (im Gegensatz zu Versuch 1), als nach etwa drei Stunden der gesamte Falleninhalte bereits geschmolzen war. Zu diesem Zeitpunkt konnte in der Lösung noch deutlich eine Gelbfärbung festgestellt werden. Nach beendeter Reaktion wurde der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Die klare und farblose Lösung wurde in der Absaugvorrichtung bei -110°C vom dunkelbraunen Rückstand abgetrennt. Dieser wurde mit 20 ml auf -110°C gekühltem Äther gewaschen. Die Lösung, samt Waschäther, zeigte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Wasserstoffentwicklung und enthielt lediglich Chlorid (siehe II, 3).

Anschließend wurde das Reaktionsprodukt zweimal mit je 10 ml auf -100°C gekühltem Tetrahydrofuran versetzt und die dabei entstandene schwarzviolette Lösung abgesaugt. Diese zeigte auf Zusatz von Wasser und anschließend verdünnter Schwefelsäure keine Wasserstoffentwicklung. Bei Zusatz der Säure klarte die Lösung unter Bildung weniger schwarzer Flocken (met. Gold) völlig auf. Der Gehalt an Aluminium und Chlorid wurde bestimmt (siehe II, 4).

Nach Anschluss der Absaugvorrichtung an die HV-Apparatur wurde die auf der Fritte befindliche Substanz zunächst auf ZT erwärmt und dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es trat in keinem Falle eine Wasserstoffentwicklung auf. In der wässrigen Lösung wurden Aluminium und Chlorid bestimmt. Der in Säuren unlösliche Rückstand (met. Gold) wurde in Königswasser gelöst und Gold bestimmt (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 112 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 562.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 3.40 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des in Äther und Tetrahydrofuran unlöslichen Reaktionsprodukts:

Wasserstoff: Weder beim Erwärmen noch bei der Hydrolyse trat eine Wasserstoffentwicklung auf.

$$\text{Gold:} \quad 383.9 \text{ mg} \quad = 1.94 \text{ mMol Au}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 67.6 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 3.96 \text{ mg Al} \quad = 0.14 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 1.80 \text{ ml} \quad = 0.18 \text{ mMol Cl}$$

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

In der Lösung konnte kein Hydridwasserstoff und kein Aluminium aufgefunden werden.

$$\text{Chlorid: Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 3.39 \text{ ml} \quad = 0.40 \text{ mMol Cl}$$

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Die Lösung enthielt keinen aktiven Wasserstoff. Die bei Zusatz von Säure aus der schwarzvioletten Lösung ausgefallenen wenigen schwarzen Flocken stellten 2.1 mg metallisches Gold dar. Dieses muss bei der Behandlung des Reaktionsrückstandes mit Tetrahydrofuran kolloid in Lösung gegangen sein.

$$\text{Aluminium:} \quad 649.0 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 38.1 \text{ mg Al} \quad = 1.41 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 53.4 \text{ ml} \quad = 5.34 \text{ mMol Cl}$$

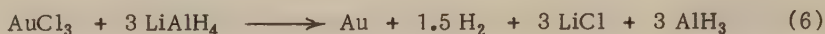
III. Diskussion des Versuchs:

Da nach der Umsetzung des Gold(III)-chlorids mit Lithiumalanat weder im ausgefallenen Reaktionsprodukt, noch in der Ätherlösung und im Tetrahydrofuran-auszug Hydridwasserstoff vorhanden war und der gesamte Wasserstoff des eingesetzten Lithiumalanats bei der Umsetzung frei wurde, musste das Gold(III)-chlorid nach Gleichung



zu metallischem Gold reduziert worden sein.

Die lange Dauer der Umsetzung und die zu Beginn stärkere und dann merklich langsamere Wasserstoffentwicklung deuteten darauf hin, dass die Umsetzung zunächst nach der Gleichung

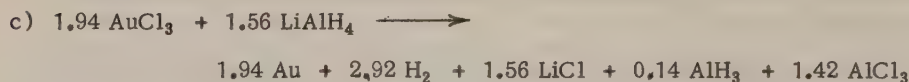
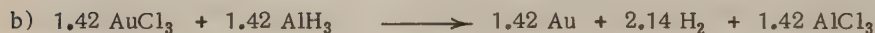
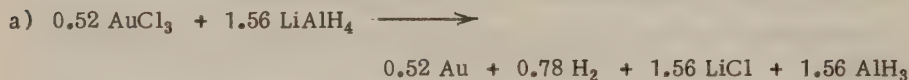


und dann langsam nach Gleichung



verlief. (Gleichung 6 kombiniert mit Gleichung 8 ergibt Gleichung 7).

Bei einer eingesetzten Menge von 1.94 mMol Gold(III)-chlorid und 1.56 mMol Lithiumalanat berechneten sich dann folgende Umsatzgleichungen (die Zahlen bedeuten mMol):



(die Gleichungen a) b) c) entsprechen den Gleichungen 6, 8 u. 7).

Die nach Gleichung c) zu erwartende geringe Menge Aluminiumwasserstoff (0.14 mMol AlH_3) setzte sich anscheinend mit Feuchtigkeitsspuren, deren Eindringen wegen des mehrmaligen Öffnens der Reaktionsfalle beim Versuch fast unvermeidbar war, nach Gleichung



um. Die dem Aluminiumhydroxid - entstanden aus 0.14 mMol AlH_3 nach dieser Gleichung - entsprechende Menge Aluminium wurde, neben 1.94 mMol Gold und geringen Mengen Chlorid (LiCl !), im äther- und tetrahydrofuran-unlöslichen Reaktionsrückstand gefunden (siehe II, 2). Die Reaktion nach Gleichung 28 erklärte auch, dass bei der Umsetzung selbst mehr Wasserstoff entstand, als den eingesetzten Mengen an Gold(III)-chlorid und Lithiumalanat entsprach.

Berechnete man die Menge des entstehenden Wasserstoffs:

für 1.94 mMol AuCl_3	nach Gleichung	7	=	2.92 mMol H_2
für 0.14 mMol AlH_3	"	28	=	0.42 mMol H_2
so ergaben sich insgesamt				= 3.34 mMol H_2

Bei der Umsetzung wurden erhalten (siehe II, 1) 3.40 mMol H_2 .

Die nach Gleichung c) berechnete Menge Aluminiumchlorid wurde im Tetrahydrofuranuszug des Reaktionsprodukts gefunden (siehe II, 4). Das Mehr an Chlorid (1.11 mMol Cl), als dem Verhältnis von $\text{Al} : \text{Cl} = 1 : 3$ entsprach - die Analyse ergab ein Verhältnis von $\text{Al} : \text{Cl} = 1.41 : 5.34 = 1 : 3.8$ - wurde dem Lithiumchlorid zugeschrieben. Diese, einschliesslich der im Reaktionsrückstand und im Ätherfiltrat aufgefundene Chloridmenge, entsprach der nach Gleichung c) berechneten Menge an Lithiumchlorid.

Ein Teil des entstandenen Lithiumchlorids blieb also im Äther in Lösung und wurde mit diesem vom ausgefallenen Reaktionsprodukt abgetrennt. Der grösste Teil des Lithiumchlorids und das gesamte entstandene Aluminiumchlorid fielen dagegen ätherunlöslich aus (s.unten) und konnten erst mit Tetrahydrofuran vom gleichfalls ausgefallenen metallischen Gold abgetrennt werden. Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{Cl} = 1 : 3.8$ im ätherunlöslichen Reaktionsprodukt sprach für eine Verbindung der Formel LiAlCl_4 , die unter den Versuchsbedingungen im Äther ausfiel.

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit einer für die Reduktion des Gold(III) zum Metall eben ausreichenden Menge an Lithiumalanat in absolutem Äther bei -120°C wird das Gold(III)-chlorid quantitativ zu metallischem Gold reduziert.

Versuch 3

Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss in Äther bei -120°C .

I. Durchführung:

50 ml Gold(III)-chloridlösung (etwa 1.3 mMol AuCl_3) und 25 ml einer Lithiumalanatlösung (etwa 8 mMol LiAlH_4) wurden in beschriebener Weise bei -120°C umgesetzt. Beim Zusammentreffen der beiden Reaktionslösungen bildeten sich dunkelbraune Flocken unter Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion war nach etwa drei Stunden beendet. Nach dieser Zeit war auch der gesamte

feste Äther in der Falle geschmolzen. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert und bestimmt (siehe II, 1).

Die klare und farblose Lösung filtrierte bei der anschliessenden Filtration bei -120°C in der Absaugvorrichtung derart langsam, dass der grösste Teil der Lösung, nachdem sich die dunkelbraunen Flocken vollständig auf der Fritte abgesetzt hatten, vorsichtig abpipettiert werden musste. Die pipettierte und die bereits filtrierte Lösung wurden zusammen im HV hydrolysiert, der entstandene Wasserstoff abgetöplert, und in der wässrigen Lösung das entstandene Lithiumhydroxid, sowie der Aluminium- und Chloridgehalt bestimmt (siehe II, 3).

Das Reaktionsprodukt wurde mit 40 ml auf -80°C gekühltem Tetrahydrofuran versetzt. Die Filtration hörte, nachdem etwa 10 ml abfiltriert waren, vollständig auf. Die abfiltrierte und die zurückgebliebene Lösung waren schwarzviolett gefärbt. Dies war auf geringe Mengen kolloid in Lösung gegangenen Golds zurückzuführen, denn beim Versetzen der filtrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure flockten geringe Mengen metallischen Golds aus. Es trat dabei keine Wasserstoffentwicklung auf. In der wässrigen Lösung wurden Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 4).

Die in der Absaugvorrichtung verbliebene Lösung, einschliesslich des festen Reaktionsprodukts, wurde im HV mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 2). Allerdings muss eingeräumt werden, dass bei den vorher erwähnten Manipulationen eventuell etwas Luftfeuchtigkeit in die Apparatur gelangte und der dabei in geringer Menge entstandene Hydrolysewasserstoff naturgemäss nicht erfasst werden konnte. Die Lösung wurde vom Rückstand abfiltriert und Aluminium sowie Chlorid bestimmt (siehe II, 2). Der Rückstand war metallisches Gold, das zusammen mit dem in geringer Menge an der Wandung der Reaktionsfalle haftenden, bestimmt wurde (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{26^{\circ}\text{C}} = 76 \text{ Torr} \quad v_{26^{\circ}\text{C}} = 561.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 2.29 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des ätherunlöslichen Reaktionsprodukts, einschliesslich der nicht filtrierten Tetrahydrofuranlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs:

$$p_{28^{\circ}\text{C}} = 60.5 \text{ Torr} \quad v_{28^{\circ}\text{C}} = 560 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 1.80 \text{ mMol H}_2$$

<u>Gold:</u> (aus Rückstand)	241.4 mg	
(aus Reaktionsfalle)	10.0 mg	
	251.4 mg	= 1.28 mMol Au

Aluminium: 269.4 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 15.8 mg Al = 0.58 mMol Al

Chlorid: konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Auf Grund des Verhältnisses von Al : H_{hydrol} = 0.58 : 1.8 = 1 : 3.08 handelte es sich um 0.58 mMol Aluminiumwasserstoff, der ätherunlöslich ausgefallen war.

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten und abpipettierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden)

1) $p_{25^\circ\text{C}} = 186 \text{ Torr}$ $v_{25^\circ\text{C}} = 1796 \text{ ml}$
Wasserstoff: 18.00 mMol H_2

2) $p_{25^\circ\text{C}} = 82 \text{ Torr}$ $v_{25^\circ\text{C}} = 1791 \text{ ml}$
Wasserstoff: 7.90 mMol H_2

Wasserstoff (insgesamt): 25.90 mMol H_2

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n $\text{H}_2\text{SO}_4 = 37.38 \text{ ml}$ = 3.74 mMol LiOH

Aluminium: 3460.5 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3 = 203.15 \text{ mg Al}$ = 7.54 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 31.60 \text{ ml}$ = 3.16 mMol Cl

Die Werte für Wasserstoff, Lithiumhydroxid und Aluminiumwasserstoff sprachen eindeutig für 3.74 mMol LiAlH_4 (entsprechend dem Wert für Lithiumhydroxid) und 7.54 - 3.74 = 3.8 mMol AlH_3 , denn

3.74 mMol LiAlH_4 liefern bei der Hydrolyse	14.96 mMol H_2
3.80 mMol AlH_3 " " " "	11.40 mMol H_2
insgesamt	26.36 mMol H_2

Bei der Hydrolyse wurden erhalten 25.90 mMol H_2

Dass etwas weniger Wasserstoff, als berechnet, erhalten wurde, war auf eine bereits beim Abpipettieren der -110°C kalten Lösung nicht zu verhindernde, geringe Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit zurückzuführen.

4. Analyse der filtrierten Tetrahydrofuranlösung:

Bei der Hydrolyse in der HV-Apparatur trat keine Wasserstoffentwicklung auf. Die Lösung wurde dabei unter gleichzeitiger Ausflockung geringer Mengen metallischen Golds klar und farblos.

Gold: 6.8 mg = 0.034 mMol Au

Aluminium: konnte nur in Spuren nachgewiesen werden

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO₃ = 7.75 ml = 0.77 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Die Analysenergebnisse sprachen eindeutig für eine Reaktion des Gold(III)-chlorids mit Lithiumalanat nach der Gleichung



Bei einer eingesetzten Menge von 1.31 mMol Gold(III)-chlorid sollten nach dieser Gleichung entstehen:

Gold:	1.31 mMol Au
Lithiumchlorid:	3.93 mMol LiCl
Aluminiumwasserstoff:	3.93 mMol AlH ₃
Wasserstoff:	1.97 mMol H ₂

Im einzelnen wurde gefunden:

Gold: (siehe II, 2 u. 4) = 1.31 mMol Au

Lithiumchlorid: (siehe II, 3 u. 4) = 3.93 mMol LiCl

Die aufgefundenen Chloridwerte wurden erfahrungsgemäss dem Lithiumchlorid zugeschrieben. Der grösste Teil des Lithiumchlorids (normalerweise in Äther unlöslich) blieb in Lösung. Es handelte sich offenbar um eine unterkühlte Lösung von Lithiumchlorid in Äther (vergleiche dazu H. NEUMAIER, Diplomarbeit²⁴⁾).

Aluminiumwasserstoff: (siehe II, 2 u. 3) = 4.38 mMol AlH₃

Eine geringe Menge Aluminiumwasserstoff (0.58 mMol AlH₃) wurde im ätherunlöslichen Reaktionsrückstand gefunden. Der weitaus grössere Teil (3.80 mMol AlH₃) lag, neben nicht umgesetztem Lithiumalanat (3.74 mMol LiAlH₄), in der abfiltrierten Ätherlösung vor (0.58 + 3.80 = 4.38 mMol AlH₃). Es wurden also um 0.45 mMol mehr Aluminiumwasserstoff, als berechnet, gefunden. Dies wurde auf eine geringe Zersetzung des Lithiumalanats nach Gleichung



unter der Einwirkung des feinverteilten metallischen Golds zurückgeführt (vergleiche auch H. NEUMAIER ²⁴)).

Wasserstoff: (siehe II, 1) = 2,29 mmol H₂

Der etwas höhere, als berechnete, Wasserstoffwert erklärt sich gleichfalls durch die vorher erwähnte Zersetzung geringer Mengen Lithiumalanats nach Gleichung 29. Berechnet man die Wasserstoffmenge, die bei der Zersetzung von 0.45 mmol Lithiumalanat (entsprechend 0.45 mmol Aluminiumwasserstoff, die zuviel gefunden wurden) nach Gleichung 29 entstehen sollte, ergeben sich 0.23 mmol Wasserstoff. Dieser Wert zu den berechneten 1.97 mmol Wasserstoff nach Gleichung 6 addiert, ergibt 2.2 mmol Wasserstoff (gefunden wurden 2.29 mmol H₂).

Ergebnis des Versuchs:

Gold(III)-chlorid wurde mit Lithiumalanat im Überschuss in absolutem Äther bei -120°C quantitativ nach der Gleichung



zu metallischem Gold reduziert.

III. Die Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumboranat

Versuch 4

Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit Lithiumboranat im Überschuss in Äther bei -120°C.

I. Durchführung:

50 ml einer Lösung von Gold(III)-chlorid in Äther (etwa 2 mmol AuCl₃) und 15 ml einer 0.46molaren LithiumboranatLösung (= 6.9 mmol LiBH₄) wurden in beschriebener Weise bei -120°C zur Umsetzung gebracht. Dabei entstanden unter Wasserstoffentwicklung dunkelbraune, teilweise goldglänzende Flocken. Bei der Berührung der beiden Reaktionslösungen nach dem Auftauen war kurzzeitig eine Grünfärbung zu beobachten. Der entstandene Wasserstoff wurde abgeöplert (siehe II, 1).

Die klare und farblose Ätherlösung wurde vom Rückstand in der Absaugvorrichtung bei -110°C abgetrennt. Die Lösung wurde in der HV-Apparatur hydrolysiert, der entstandene Wasserstoff getöplert und in der wässrigen Lösung der Gehalt an Lithiumhydroxid, Bor und Chlorid bestimmt (siehe II, 4).

Der Rückstand auf der Fritte wurde mit 10 ml auf -100°C gekühltem Tetrahydrofuran versetzt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die nur sehr langsam durch die G_4 -Fritte filtrierte. Die erhaltene Lösung wurde an der HV-Apparatur mit einer bestimmten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei entstand Wasserstoff, und die Lösung entfärbte sich, während gleichzeitig wenige schwarze Flocken ausfielen. Es handelte sich bei diesen um metallisches Gold, welches anscheinend vorher kolloid in Lösung gegangen war (vergleiche auch Versuche 2 und 3). Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert, die unverbrauchte Säure zurücktitriert und in der Lösung der Gehalt an Bor und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Der Rückstand in der Absaugvorrichtung wurde im HV auf ZT erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es trat keine Wasserstoffentwicklung auf. In der vom metallischen Gold abfiltrierten Lösung wurden Bor und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Bei der Umsetzung war der Reaktionsfalle eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vorgeschaltet. Der Inhalt (vorwiegend auskondensierter Äther) wurde im HV mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der entstandene Wasserstoff konnte durch einen Defekt an der HV-Apparatur nicht bestimmt werden. In der wässrigen Lösung wurde der Gehalt an Bor bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{26,5^{\circ}\text{C}} = 101 \text{ Torr} \quad v_{26,5^{\circ}\text{C}} = 562 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad \quad \quad 3.04 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des in Äther und Tetrahydrofuran unlöslichen Reaktionsprodukts:

Sowohl beim Erwärmen, als auch beim Zusatz von Säure entwickelte sich kein Wasserstoff.

Bor: in Spuren

$$\text{Chlorid: Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 35.23 \text{ ml} \quad = 3.52 \text{ mMol Cl}$$

$$\text{Gold: } 376.7 \text{ mg} \quad = 1.91 \text{ mMol Au}$$

3. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung;

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs;

$$P_{23^{\circ}\text{C}} = 39.5 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 559.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 1.20 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Vorgelegt zur Hydrolyse } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4 = 6.65 \text{ ml}$$

$$\text{Verbrauch bei Rücktitration } 0.1\text{n NaOH} = 6.69 \text{ ml}$$

$$\text{Gold: (kolloid in der THF-Lösung) } 1.9 \text{ mg} = 0.01 \text{ mMol Au}$$

$$\text{Bor: Verbrauch } 0.1\text{n NaOH} = 4.28 \text{ ml} = 0.43 \text{ mMol B}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 10.06 \text{ ml} = 1.00 \text{ mMol Cl}$$

Bei der Hydrolyse wurde von der eingesetzten Säure nichts verbraucht. Es konnte also in der Lösung kein Lithiumboranat vorgelegen sein. Auf Grund des Verhältnisses von B : H_{hydrolyt.} = 0.43 : 1.2 = 1 : 2.8 lagen in der THF-Lösung 0.43/2 = 0.21 mMol Diboran vor.

4. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung;

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

$$\begin{aligned} 1) \quad P_{27^{\circ}\text{C}} &= 122.5 \text{ Torr} & v_{27^{\circ}\text{C}} &= 1792 \text{ ml} \\ && \text{Wasserstoff} &= 11.73 \text{ mMol H}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \swarrow 2) \quad P_{27^{\circ}\text{C}} &= 85 \text{ Torr} & v_{27^{\circ}\text{C}} &= 1791 \text{ ml} \\ && \text{Wasserstoff} &= 8.14 \text{ mMol H}_2 \end{aligned}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 19.87 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Vorgelegt zur Hydrolyse } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4 = 39.30 \text{ ml}$$

$$\text{Verbrauch bei Rücktitration } 0.1\text{n NaOH} = 28.78 \text{ ml}$$

$$\text{Verbrauch } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4 = 10.52 \text{ ml}$$

$$\text{Lithiumhydroxid: demnach} = 1.05 \text{ mMol LiOH}$$

$$\text{Bor: Verbrauch } 0.1\text{n NaOH} = 62.25 \text{ ml} = 6.22 \text{ mMol B}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 12.87 \text{ ml} = 1.29 \text{ mMol Cl}$$

Aus den Werten für Wasserstoff, Lithiumhydroxid und Bor ging hervor, dass 1.05 mMol des Bors als Lithiumboranat (entsprechend 1.05 mMol LiOH), das übrige als Diboran vorlag ($6.22 - 1.05 = 5.17$ also 2.585 mMol $(\text{BH}_3)_2$), denn

1.05 mMol LiBH_4 liefern bei der Hydrolyse	4.20 mMol H_2
2.585 mMol $(\text{BH}_3)_2$ " " " "	15.51 mMol H_2
insgesamt	19.71 mMol H_2
Bei der Hydrolyse wurden gefunden	19.87 mMol H_2

5. Bestimmung des in der Schutzfalle aufgefundenen Bors:

Bor: Verbrauch 0.1n NaOH = 2.43 ml = 0.24 mMol B

III. Diskussion des Versuchs:

Die aufgefundenen Chloridwerte wurden erfahrungsgemäss dem Lithiumchlorid zugeschrieben. So entstanden bei der Umsetzung insgesamt (siehe II, 2, 3 u. 4) $3.52 + 1.0 + 1.29 = 5.81$ mMol LiCl.

An Diboran (siehe II, 3 u. 4) wurden erhalten: $0.21 + 2.585 = 2.795$ mMol $(\text{BH}_3)_2$. Das in der Schutzfalle aufgefundene Bor konnte nur als Diboran dorthin gelangt sein (Destillation im HV bei der Umsetzung). Einschliesslich dieser Menge ergaben sich insgesamt $2.795 + 0.12 = 2.915$ mMol Diboran.

Nach dem Verhältnis $\text{Au} : \text{H}_2 : \text{LiCl} : (\text{BH}_3)_2 = 1.92 : 3.04 : 5.81 : 2.915 = 1 : 1.58 : 3.02 : 1.56$ musste die Reaktion nach der Gleichung 9 verlaufen sein.

Ergebnis des Versuchs:

Gold(III)-chlorid wird von Lithiumboranat bei -120°C in absolutem Äther quantitativ nach der Gleichung



zu metallischem Gold reduziert.

IV. Die Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat

Versuch 5

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 9.6) in Äther bei 25°C (Zutropfen der Niob(V)-chloridlösung zur Lithiumalanatlösung).

I. Durchführung:

1.88 mMol Niob(V)-chlorid in 15 ml Äther wurden zu einer Lösung von 18 mMol Lithiumalanat in 35 ml Äther unter Rühren langsam zugetropft. Sofort beim Eintropfen entstanden unter Gasentwicklung braune Flocken.

Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch noch 1/2 Stunde gerührt und dann die klare und farblose Ätherlösung in der Absaugvorrichtung vom festen Reaktionsprodukt abgetrennt. Letzteres wurde je zweimal mit 15 ml Äther und Tetrahydrofuran gewaschen. Die Äther- und Tetrahydrofuranlösungen wurden gemeinsam mit Wasser hydrolysiert und in der wässrigen Lösung Lithiumhydroxid, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2). Von einer quantitativen Bestimmung des Hydrolysewasserstoffs wurde hierbei abgesehen, da sich erfahrungsgemäss der Aluminiumgehalt der abfiltrierten Lösungen immer aus Lithiumalanat (entsprechend dem aufgefundenen Lithiumhydroxidwert) und Aluminiumwasserstoff zusammensetzte.

Das braune Reaktionsprodukt wurde in der Absaugvorrichtung zusammen mit etwas Äther eingefroren, HV hergestellt, Wasser aufkondensiert und langsam aufgetaut. Auf diese Weise konnte eine zu heftige Zersetzungsreaktion vermieden werden. Der erhaltene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 1). Es entstanden schwarzbraune Flocken und eine klare und farblose Lösung, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure dunkelbraun und undurchsichtig wurde. Auf Zusatz einiger Tropfen Perhydrol entstand sogleich eine klare, gelbe Lösung. Aus ihr wurden in beschriebener Weise Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 1).

Die an der Wand der Reaktionsfalle hängen gebliebene Substanz wurde beim Stehen an der Luft weiss. Nach Aufschlännen in Wasser wurden quantitativ Lithiumhydroxid, Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

II. Analysen zum Versuch:

1. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 235 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 1798 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 22.81 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Niob:} \quad 243.7 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 170.4 \text{ mg Nb} = 1.83 \text{ mMol Nb}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 2604.8 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 152.9 \text{ mg Al} = 5.67 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 4.91 \text{ ml} = 0.49 \text{ mMol Cl}$$

2. Analyse der abfiltrierten Äther- und Tetrahydrofuranlösung:

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 63.79 ml = 6.38 mMol LiOH

Aluminium: 5511.0 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 323.5 mg Al = 12.00 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 88.22 ml = 8.82 mMol Cl

Die aufgefundene Aluminiummenge setzte sich erfahrungsgemäss aus 6.38 mMol Lithiumalanat (entsprechend dem Wert für Lithiumhydroxid) und 12.0 - 6.38 = 5.62 mMol Aluminiumwasserstoff zusammen.

3. Analyse des in der Reaktionsfalle verbliebenen Produkts:

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 1.41 ml = 0.14 mMol LiOH

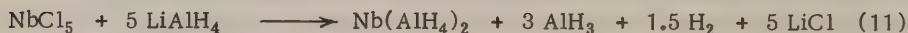
Niob: 6.6 mg Nb_2O_5 = 4.6 mg Nb = 0.05 mMol Nb

Aluminium: 156.3 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 9.2 mg Al = 0.34 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 1.23 ml = 0.12 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Der bei der Reaktion entstandene Aluminiumwasserstoff (siehe II, 2) entsprach nach Gleichung 10 einer Reduktion des eingesetzten Niob(V) zu Niob(II) ($\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1.88 : 5.62 = 1 : 2.99$). Gleichzeitig konnte nahezu das gesamte Chlorid (als Lithiumchlorid!) mit Tetrahydrofuran aus dem Reaktionsprodukt ausgewaschen werden. Die Reaktion musste also formal nach Gleichung



verlaufen sein.

Das Reaktionsprodukt ($\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1.83 : 5.67 : 22.81 = 1 : 3.1 : 12.46$) enthielt aber um 2.01 mMol Aluminium mehr, als nach dieser Gleichung zu erwarten war. Diese Menge entsprach in etwa der bei der Stoffbilanz fehlenden Menge an Lithiumalanat (2.08 mMol LiAlH_4). Nach obiger Gleichung sollten für 1.88 mMol NbCl_5 9.4 mMol LiAlH_4 verbraucht werden. Von den eingesetzten 18 mMol Lithiumalanat wurden aber nur noch 6.52 mMol (siehe II, 2 u. 3) gefunden ($18 - (9.4 + 6.52) = 2.08$).

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydrol.}} = 5.67 : 22.81 = 1 : 4.02$ sprach eindeutig für Alanat (AlH_4)-Gruppen im Reaktionsprodukt.

Ergebnis des Versuchs:

Beim Zutropfen einer ätherischen Lösung von Niob(V)-chlorid zu einem grossen Überschuss von Lithiumalanat in Äther bei 25°C entstand eine braune, äther-unlösliche Substanz unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumwasserstoff im Verhältnis $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$. Das erhaltene Reaktionsprodukt entsprach einem Niob(II)-alanat, welches Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 1 gebunden enthielt ($\text{Nb}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{LiAlH}_4 = \text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$).

Versuch 6

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 5,75) in Äther (Zutropfen der Niob(V)-chloridlösung zur Lithiumalanatlösung bei -50°C, Erwärmen auf ZT und anschliessend 16stündiges Rühren bei 26°C).

I. Durchführung:

Zu 30 ml einer ätherischen Lithiumalanatlösung (= 9.90 mMol LiAlH_4) in einer Schliff-falle wurden 25 ml einer ätherischen Lösung von Niob(V)-chlorid (insgesamt 1.72 mMol NbCl_5) aus einem Tropftrichter langsam bei -50°C zuge- tropft, während mit einem Magnetrührer kräftig gerührt wurde. Es entstanden gelborange-farbene Flocken unter Wasserstoffentwicklung. Nachdem alles zuge- tropft war, wurde das Reaktionsgemisch auf ZT erwärmt. Die Substanz färbte sich dabei unter weiterer Wasserstoffentwicklung über orange (-10°C) nach dun- kelrot. Anschliessend wurde noch 16 Stunden bei 26°C gerührt.

Die klare und farblose Ätherlösung wurde in der Absaugvorrichtung vom festen Reaktionsprodukt abgetrennt und letzteres einmal mit 20 ml Äther und zweimal mit je 15 ml Tetrahydrofuran gewaschen (in Tetrahydrofuran färbte sich das Produkt braun). Die Äther- und Tetrahydrofuranlösungen wurden an der HV-Appa- ratur mit Wasser zersetzt, der jeweils entstandene Wasserstoff abgetöplert und in den wässrigen Lösungen Lithiumhydroxid, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2 u. 3).

Auf das Reaktionsprodukt in der Absaugvorrichtung wurde Methanol konden- siert, das Gerät hoch evakuiert und anschliessend vorsichtig erwärmt. Bei etwa -80°C trat eine äusserst heftige Reaktion unter stürmischer Wasserstoffentwick- lung ein. Der Wasserstoff wurde abgetöplert. Die bei der Zersetzung entstandene schwarzbraune Substanz ging erst nach längerem Kochen mit 50proz. Schwefel- säure und Perhydrol in Lösung. Aus der Lösung wurden in beschriebener Weise Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 1).

Die an der Wand der Reaktionsfalle hängen gebliebene Substanz wurde gleich- falls quantitativ auf den Gehalt an Niob, Aluminium und Chlorid geprüft (siehe II, 4).

II. Analysen zum Versuch:

1. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{22^{\circ}\text{C}} = 158 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1794.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 15.41 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Niob:} \quad 220.6 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 \quad = \quad 154.2 \text{ mg Nb} \quad = \quad 1.66 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Aluminium:} \quad 1988.5 \text{ mg Al(Ox)}_3 \quad = \quad 114.1 \text{ mg Al} \quad = \quad 4.33 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1n \text{ AgNO}_3 \quad = \quad 9.2 \text{ ml} \quad = \quad 0.92 \text{ mMol Cl}$$

2. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 175 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 1519.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 14.41 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Lithiumhydroxid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 2.02 \text{ ml} \quad = \quad 0.20 \text{ mMol LiOH}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 2177.5 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 127.8 \text{ mg Al} \quad = \quad 4.74 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Nur in Spuren}$$

Das aufgefundene Aluminium setzte sich nach den Werten für Wasserstoff und Lithiumhydroxid aus 4.54 mMol AlH_3 und 0.2 mMol LiAlH_4 zusammen.

3. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 105 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 287 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 1.63 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Aluminium:} \quad 246.2 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 14.45 \text{ mg Al} \quad = \quad 0.54 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1n \text{ AgNO}_3 = 77.15 \text{ ml} \quad = \quad 7.71 \text{ mMol Cl}$$

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydrolyt.}} = 0.54 : 1.63 = 1 : 3.02$ sprach eindeutig für 0.54 mMol Aluminiumwasserstoff.

4. Analyse des an der Wand der Reaktionsfalle haftenden Produkts:

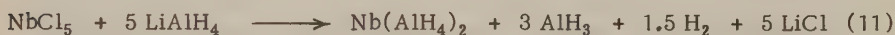
Niob: 7.8 mg Nb_2O_5 = 5.5 mg Nb = 0.06 m Mol Nb

Aluminium: 137.4 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 8.07 mg Al = 0.30 m Mol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 0.98 ml = 0.10 m Mol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Da der bei der Reaktion entstandene Aluminiumwasserstoff nach Gleichung 10 einer Reduktion des Niob(V) zu Niob(II) entsprach ($\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1.72 : 5.08 = 1 : 2.95$) und gleichzeitig nahezu das gesamte Chlorid aus dem Reaktionsprodukt mit Tetrahydrofuran ausgewaschen werden konnte (LiCl!), musste die Reaktion formal nach der Gleichung



verlaufen sein.

Das Reaktionsprodukt ($\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1.66 : 4.33 : 15.41 = 1 : 2.61 : 9.28$) enthielt nun um 1.01 m Mol Aluminium mehr, als nach Gleichung 11 erwartet wurde. Diese Menge entsprach in etwa der bei der Stoffbilanz fehlenden Menge Lithiumalanat von 1.1 m Mol LiAlH_4 . Nach Gleichung 11 sollten für 1.72 m Mol Niob(V)-chlorid 8.6 m Mol Lithiumalanat verbraucht werden. Von den eingesetzten 9.9 m Mol Lithiumalanat wurden aber nur mehr 0.2 m Mol (siehe II, 2) gefunden ($9.9 - (8.6 + 0.2) = 1.1$ m Mol LiAlH_4).

Bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts wurde weniger Wasserstoff, als berechnet, erhalten (pro 1 Al des Produkts müssten 4 H_2 bei der Hydrolyse entstehen). Dies war auf eine weitere Reduktion des Niobs bei der sehr heftigen Reaktion unter Wasserstoffverbrauch zurückzuführen. Dafür sprach auch, dass das Hydrolyseprodukt schwierig in Lösung zu bringen war.

Ergebnis des Versuchs:

Beim Zutropfen einer ätherischen Niob(V)-chloridlösung zu einem Überschuss von Lithiumalanat in Äther bei -50°C und anschliessendem Erwärmen auf ZT entstand eine zunächst gelb (-50°C), schliesslich dunkelrot gefärbte, ätherunlösliche Substanz unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumwasserstoff im Verhältnis $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$. Das Reaktionsprodukt entsprach einem Niob(II)-alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$, welches Lithiumalanat im Verhältnis $1 : 0.6$ gebunden enthielt.

Versuch 7

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 5.75) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf 25°C).

I. Durchführung:

Die ätherischen Lösungen von 1.78 mMol Niob(V)-chlorid und 10.25 mMol Lithiumalanat wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Falle eingefroren, diese hoch evakuiert und anschliessend langsam, unter Rühren, auf ZT erwärmt. Dabei bildete sich zunächst (zwischen -110° und -100°C) ein zähes, orangebraunes Öl, welches bei -90°C einen mehr rotbraunen Farbton annahm, sich ab -80°C aufhellte und in eine gelbe, feinverteilte Festsubstanz überging. Bei weiterer Temperaturerhöhung veränderte das Produkt seine Farbe über orange (-20°C) und ziegelrot (0°C) nach dunkelrot (25°C). Das Reaktionsgemisch wurde noch fünf Stunden bei 25°C kräftig gerührt. Anschliessend wurde eingefroren und der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Nach Wiederauftauen wurde die klare und farblose Ätherlösung in der Absaugvorrichtung vom Reaktionsprodukt abgetrennt und dieses mit 20 ml Äther gewaschen. Die gesamte Ätherlösung wurde an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt, der entstandene Wasserstoff abgetöplert und in der alkalisch reagierenden Lösung wurden Lithiumhydroxid, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Anschliessend wurde das Reaktionsprodukt zweimal mit je 20 ml Tetrahydrofuran gewaschen, wobei die Substanz deutlich dunkler (rotbraun) wurde. Die erhaltene Lösung wurde im HV mit Wasser hydrolysiert, der entstandene Wasserstoff abgetöplert und in der neutral reagierenden Lösung der Gehalt an Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 4).

Um die Gewähr zu haben, dass die Substanz wirklich frei von eventuell polymer ausgefallenem Aluminiumwasserstoff war, wurde noch mit 20 ml einer ätherischen Trimethylaminlösung (0.6molar) gewaschen. Die abfiltrierte Lösung enthielt kein Aluminium, es war also kein Alazan entstanden.

Die rotbraune Substanz wurde in der hoch evakuierten Absaugvorrichtung vorsichtig mit einem Methanol-Wasser-Gemisch unter Kühlung mit flüssiger Luft zersetzt. Die Reaktion verlief äusserst heftig unter Bildung einer schwarz-braunen Substanz (die wässrige Lösung war klar und farblos). Der Niederschlag war nur schwer in Lösung zu bringen (Kochen mit 50proz. Schwefelsäure und Perhydrol). In der Lösung wurden Niob, Aluminium und Chlorid wie üblich bestimmt (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 172 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 290 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 2.69 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 156 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 1795 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 15.12 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Niob:} \quad 224.5 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 157.05 \text{ mg Nb} = 1.69 \text{ mMol Nb}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 1934 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 113.50 \text{ mg Al} = 4.20 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 0.98 \text{ ml} = 0.10 \text{ mMol Cl}$$

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 162 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 1795 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 15.70 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Lithiumhydroxid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1\text{n H}_2\text{SO}_4 = 1.98 \text{ ml} = 0.20 \text{ mMol LiOH}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 2364 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 138.8 \text{ mg Al} = 5.15 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Nur in Spuren}$$

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 93.5 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 286 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 1.45 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Aluminium:} \quad 215.0 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 12.62 \text{ mg Al} = 0.47 \text{ mMol Al}$$

Das Verhältnis $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydrolyt.}} = 0.47 : 1.45 = 1 : 3.09$ sprach eindeutig für 0.47 mMol Aluminiumwasserstoff.

5. Analyse des an der Wand der Reaktionsfalle haftenden Produkts:

Lithiumhydroxid: Verbrauch $0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 2.49 \text{ ml} = 0.25 \text{ mMol LiOH}$

Niob: $11.9 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 9.3 \text{ mg Nb} = 0.09 \text{ mMol Nb}$

Aluminium: $194.6 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 11.7 \text{ mg Al} = 0.43 \text{ mMol Al}$

III. Diskussion des Versuchs:

Bei der Umsetzung waren 2.69 mMol Wasserstoff (siehe II, 1) und insgesamt 5.42 mMol Aluminiumwasserstoff (siehe II, 3 u. 4) entstanden. Dies entsprach nach Gleichung 10 einer Reduktion des eingesetzten Niob(V) (1.78 mMol) zur zweiwertigen Stufe ($\text{Nb} : \text{H} = 1.78 : 5.38 = 1 : 3.03$ und $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1.78 : 5.42 = 1 : 3.04$). Da gleichzeitig aus dem Reaktionsprodukt das gesamte Chlorid ($\text{LiCl}!$) mit Tetrahydrofuran herausgelöst werden konnte, verlief die Reaktion formal nach Gleichung 11



Nach dieser Gleichung sollten für 1.78 mMol Niob(V)-chlorid 8.9 mMol Lithiumalanat verbraucht werden. Von den eingesetzten 10.25 mMol Lithiumalanat wurden aber nur noch 0.45 mMol (siehe II, 3 u. 5) gefunden. Es fehlten somit $10.25 - (8.9 + 0.45) = 0.9 \text{ mMol Lithiumalanat}$.

Die Analyse des festen Reaktionsprodukts ergab $\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1.69 : 4.2 : 15.12 = 1 : 2.49 : 8.96$. Der Mehrgehalt an Aluminium (nach Gleichung 11 errechnen sich für 1.69 mMol Niob nur 3.38 mMol Aluminium) von $4.2 - 3.38 = 0.82 \text{ mMol Al}$ entsprach in etwa der fehlenden Menge Lithiumalanat (eine geringe Menge musste ja auch dem in der Falle verbliebenen Rest des Reaktionsprodukts zugeordnet werden).

Dass bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts etwas weniger Wasserstoff, als berechnet, erhalten wurde, musste auf eine weitere Reduktion des Niobs durch Wasserstoff bei der sehr heftigen Zersetzung zurückgeführt werden. Dafür sprach auch, dass das Hydrolyseprodukt nur schwer in Lösung zu bringen war, während es sich normalerweise unter relativ milden Bedingungen bei ZT schnell löst.

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit einem Überschuss an Lithiumalanat ($1 : 5.75$) in Äther bei langsamem Auftauen von -120°C auf ZT wurde eine dunkelrot gefärbte, ätherunlösliche Substanz erhalten. Diese setzte sich aus Lithiumalanat und Niob(II)-alanat im Verhältnis $1 : 2$ zusammen

$(\text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2 = \text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5)$. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Versuch 8

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 8,2) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -70°C).

I. Durchführung:

Die Lösungen von 1.88 mMol Niob(V)-chlorid und 15.28 mMol Lithiumalanat in Äther wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Falle eingefroren, diese hoch evakuiert und anschliessend langsam unter Rühren auf -70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde zwei Stunden gerührt, bis das angeschlossene Manometer konstant blieb. Über ein orangebraunes Öl war dabei eine prächtig gelbgefärbte, feinverteilte Substanz entstanden. Das Reaktionsgemisch wurde eingefroren und der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Nach Wiederauftauen wurde die klare und farblose Ätherlösung mittels der Absaugvorrichtung bei -70°C vom gelben Reaktionsprodukt abgetrennt. Letzteres wurde einmal mit 20 ml Äther und zweimal mit je 15 ml Tetrahydrofuran (jeweils auf -70°C gekühlt) ausgewaschen. In Tetrahydrofuran färbte sich die Substanz orangebraun. Die Äther- und Tetrahydrofuranlösungen wurden vorsichtig mit Wasser zersetzt (der Wasserstoff wurde hierbei nicht quantitativ bestimmt) und in den erhaltenen wässrigen Lösungen Lithiumhydroxid, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3 u. 4). Da sich die Tetrahydrofuranlösung beim Erwärmen auf ZT unter geringer Orangefärbung etwas trübte, wurde hier auch auf Niob (sehr wenig !) geprüft (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig, wie bei Versuch 7, mit Wasser zersetzt und der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 2). Es entstanden schwarzbraune Flocken und eine klare und farblose Lösung (neutral !). Niob, Aluminium und Chlorid wurden in üblicher Weise bestimmt (siehe II, 2).

Die in geringer Menge an der Wand der Reaktionsfalle haftende gelbe Substanz wurde beim Erwärmen auf ZT rot und bei längerem Stehen an der Luft vollkommen weiss. Nach Aufschlännen in Wasser wurden quantitativ Lithiumhydroxid, Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^\circ\text{C}} = 123 \text{ Torr} \quad v_{24^\circ\text{C}} = 287.5 \text{ ml}$$

Wasserstoff:

1.91 mMol H_2

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{25^{\circ}\text{C}} = 259 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 1799 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 25.08 mMol H_2

Niob: 221.7 mg Nb_2O_5 = 155.0 mg Nb = 1.67 mMol Nb

Aluminium: 2732 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 160.4 mg Al = 5.94 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 4.10 ml = 0.41 mMol Cl

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 45.10 ml = 4.51 mMol LiOH

Aluminium: 3799 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 223.0 mg Al = 8.27 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 71.02 ml = 7.10 mMol Cl

Die aufgefundene Aluminiummenge setzte sich erfahrungsgemäss aus 4.51 mMol Lithiumalanat (entsprechend dem Wert für Lithiumhydroxid = 4.51 mMol LiOH) und $8.27 - 4.51 = 3.76$ mMol Aluminiumwasserstoff zusammen.

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 1.18 ml = 0.12 mMol LiOH

Niob: 3.8 mg Nb_2O_5 = 2.7 mg Nb = 0.03 mMol Nb

Aluminium: 105 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 6.2 mg Al = 0.23 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 16.75 ml = 1.67 mMol Cl

Offensichtlich war eine geringe Menge des Reaktionsprodukts in die Lösung gelangt. Ein Teil des Aluminiums musste also dieser Verbindung zugeordnet werden, entsprechend dem Verhältnis (siehe II, 2) Nb : Al = 1 : 3.56 = 0.03 : 0.105 demnach 0.105 mMol Al. Der Rest $0.23 - 0.105 = 0.125$ mMol Al entsprach dem Wert für Lithiumhydroxid (= 0.12 mMol LiOH) und lag deshalb als Lithiumalanat vor (0.12 mMol LiAlH_4).

5. Analyse des an der Wand der Reaktionsfalle haftenden Produkts:

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 2.43 ml = 0.24 mMol LiOH

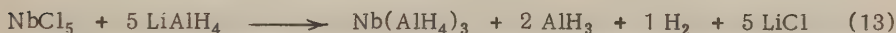
Niob: 24.2 mg Nb_2O_5 = 16.9 mg Nb = 0.18 mMol Nb

Aluminium: 384.5 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 22.6 mg Al = 0.84 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 1.99 ml = 0.20 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff (siehe II, 1) und Aluminiumwasserstoff (siehe II, 3) entsprach nach Gleichung 10 einer Reduktion des eingesetzten Niob(V) zu Niob(III) ($\text{Nb} : \text{H}_2 = 1.88 : 1.91 = 1 : 1.02$ und $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 1.88 : 3.76 = 1 : 2.0$). Gleichzeitig konnte das Reaktionsprodukt nahezu chloridfrei erhalten werden. Die Reaktion musste also formal nach der Gleichung



verlaufen sein.

Das Reaktionsprodukt ($\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1.67 : 5.94 : 25.08 = 1 : 3.56 : 15.02$) enthielt aber um 0.93 mMol Aluminium mehr (0.56 Al bezogen auf Nb = 1), als nach Gleichung 13 zu erwarten war. Diese Menge entsprach in etwa der bei der Stoffbilanz fehlenden Menge an Lithiumalanat. Nach obiger Gleichung sollten für 1.88 mMol Niob(V)-chlorid 9.4 mMol Lithiumalanat verbraucht werden. Von den eingesetzten 15.28 mMol Lithiumalanat wurden aber nur noch 4.87 mMol gefunden (siehe II, 3, 4 u. 5) $15.28 - (9.4 + 4.87) = 1.01$.

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit einem Überschuss an Lithiumalanat (1 : 8.2) in Äther bei langsamem Erwärmen von -120°C auf -70°C wurde bei dieser Temperatur eine gelbe, ätherunlösliche Substanz erhalten, deren Zusammensetzung einer Verbindung der Formel $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7 = \text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ gleichkam. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Versuch 9

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf ZT).

I. Durchführung:

10 ml einer insgesamt 2.87 mMol Niob(V)-chlorid enthaltenden und 24 ml einer insgesamt 14.7 mMol Lithiumalanat enthaltenden Ätherlösung wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Falle eingefroren und diese hoch evakuiert. Beim Erwärmen auf -105°C bildete sich wie bei den Versuchen 7 u. 8 ein zähes orangebraunes Öl, in dem der Rührmagnet nicht mehr zu bewegen war. Nach drei Stunden wurde der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Nun wurde auf -70°C , dann auf -40°C und von da ab jeweils um weitere 10° bis auf ZT erwärmt. Bei jeder dieser Temperaturen wurde der entstandene Wasserstoff bestimmt (siehe II, 1).

Das Öl war beim Erwärmen auf -70°C fest geworden und konnte durch kräftiges Rühren (Magnetrührer) in eine gelbe, feinflockige Substanz übergeführt werden. Bei weiterem Erwärmen änderte diese ihre Farbe über gelborange (-40°C) und rot (0°C) nach dunkelrot (ZT).

Die klare und farblose Ätherlösung wurde in der Absaugvorrichtung vom rotbraunen Reaktionsprodukt abgetrennt und im HV mit Wasser hydrolysiert. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert und in der neutral reagierenden wässrigen Lösung wurden Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Das Reaktionsprodukt wurde anschliessend dreimal mit Tetrahydrofuran (je 10 ml) gewaschen. Dabei färbte sich das Produkt deutlich dunkler. Die abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser zersetzt, der entstandene Wasserstoff abgetöplert und in der wässrigen Lösung wurden Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 4).

Nun wurde das Reaktionsprodukt mit etwas Äther in der Absaugvorrichtung eingefroren, hoch evakuiert und abgekochtes und unter sauerstofffreiem Stickstoff aufbewahrtes Wasser vorsichtig zugetropft. Beim Auftauen trat bereits bei sehr tiefer Temperatur (-90°C) eine heftige Zersetzung unter kräftiger Wasserstoffentwicklung und Erwärmung ein. Es entstand zunächst eine hellbraune, voluminöse Substanz, die gegen Ende der Zersetzung in einen feinen, schwarzbraunen Niederschlag überging. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 2).

Die Lösung, einschliesslich Niederschlag, wurde nun unter Stickstoff zur Bestimmung der Oxidationsstufe des Niob mit 0.1n Kaliumbromatlösung versetzt, bis sich der Niederschlag entfärbte. Der Überschuss an Kaliumbromat wurde mit 0.1n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Anschliessend wurden Niob und Aluminium bestimmt (siehe II, 2).

Die an der Wand der Reaktionsfalle hängengebliebene Substanz wurde gleichfalls quantitativ auf den Gehalt an Niob und Aluminium geprüft (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

Tabelle I

t (°C)	Farbe des Reaktionsprod.	H ₂ (mMol)	H ₂ gesamt (mMol)	Nb : H
-105	orangebraun. Öl	1.89	1.89	1 : 1.32
- 70	gelb (fest)	0.38	2.27	1 : 1.58
- 40	gelborange	0.58	2.85	1 : 1.99
- 30	orange	0.02	2.87	1 : 2.00
- 20	tieforange	0.03	2.90	1 : 2.02
- 10	orangerot	0.07	2.97	1 : 2.07
± 0	rot	0.22	3.19	1 : 2.22
10	dunkelrot	0.18	3.37	1 : 2.35
20	rotbraun	0.27	3.64	1 : 2.54

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

$$1) \quad p_{25^{\circ}\text{C}} = 247 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 1799 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad \quad \quad 23.90 \text{ mMol H}_2$$

$$2) \quad p_{25^{\circ}\text{C}} = 83 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 1545 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad \quad \quad 6.77 \text{ mMol H}_2$$

$$\underline{\text{Wasserstoff (insgesamt):}} \quad \quad \quad 30.67 \text{ mMol H}_2$$

Bestimmung der Oxydationsstufe des Niob:

Verbrauch 0.1n KBrO₃ = 28.81 ml = 2.88m Oxidationsäquivalente

$$\underline{\text{Niob:}} \quad 377.6 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 \quad = \quad 263.95 \text{ mg Nb} \quad = \quad 2.84 \text{ mMol Nb}$$

$$\underline{\text{Aluminium:}} \quad 3271 \text{ mg Al(Ox)}_3 \quad = \quad 192.00 \text{ mg Al} \quad = \quad 7.12 \text{ mMol Al}$$

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{25^{\circ}\text{C}} = 184 \text{ Torr} \quad v_{25^{\circ}\text{C}} = 1796 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 17.79 \text{ mMol H}_2$$

Die wässrige Lösung reagierte neutral (also kein LiOH!).

$$\text{Aluminium: } 2702 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 158.6 \text{ mg Al} = 5.88 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: } \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 3.41 \text{ ml} = 0.34 \text{ mMol Cl}$$

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydroly.}} = 5.88 : 17.79 = 1 : 3.03$ sprach eindeutig für 5.88 mMol Aluminiumwasserstoff.

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 134 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 564 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 3.99 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Aluminium: } 608.0 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 35.69 \text{ mg Al} = 1.32 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: } \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 104.22 \text{ ml} = 10.42 \text{ mMol Cl}$$

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydroly.}} = 1.32 : 3.99 = 1 : 3.02$ sprach eindeutig für 1.32 mMol Aluminiumwasserstoff.

5. Analyse des Restes in der Falle:

Die wässrige Aufschlammung reagierte alkalisch!

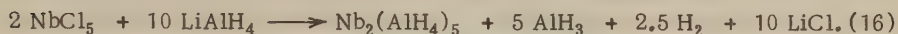
$$\text{Niob: } 4.4 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 0.03 \text{ mMol Nb}$$

$$\text{Aluminium: } 176.2 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 10.25 \text{ mg Al} = 0.38 \text{ mMol Al}$$

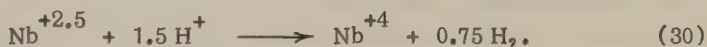
III. Diskussion des Versuchs:

Bei der Umsetzung waren 3.64 mMol Wasserstoff (siehe II, 1) und insgesamt 7.2 mMol Aluminiumwasserstoff (siehe II, 3 u. 4) entstanden. Das Verhältnis von $\text{Nb} : \text{H}_2 = 2.87 : 3.64 = 1 : 1.27$ und $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 2.87 : 7.2 = 1 : 2.51$ sprach nach Gleichung 10 für eine Reduktion des eingesetzten Niob(V) um formal 2.5 Oxidationsstufen bzw. für ein Verhältnis von $\text{Niob(III)} : \text{Niob(II)} = 1 : 1$ in der erhaltenen Verbindung. Dies und die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts

(Nb : Al : H = 1 : 2,51 : 10,79) ergaben für die Reaktion die Gleichung



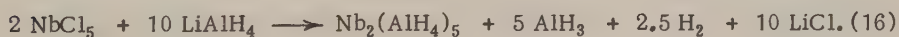
Bei der hydrolytischen Zersetzung des Reaktionsprodukts war mehr Wasserstoff entstanden, als bei einer nach Gleichung 16 gebildeten Verbindung $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ erwartet wurde. Gleichzeitig wurde bei der Oxydation des im wässrigen Reaktionsgemisch vorliegenden Niobs zur fünfwertigen Stufe nur 1 Oxydationsäquivalent pro Grammatom Niob verbraucht (siehe II, 2, : Nb : $\text{Ox.äqu.} = 2,84 : 2,88 = 1 : 1,01$). In der wässrigen Lösung lag also ein Nb(IV) vor, während ein äquimolares Gemisch von Nb(II) und Nb(III) (formale Oxydationsstufe: +2,5) erwartet wurde. Dies zwang, im Zusammenhang mit dem zu hohen Wasserstoffwert bei der Hydrolyse der Verbindung $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$, zur Annahme einer Oxydation durch die Protonen des Wassers, was folgende Gleichung rein formal wiedergeben soll:



Bei der Hydrolyse der erhaltenen 2,84 mmol $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ sollten 28,4 mmol Wasserstoff entstehen. Es wurden aber 30,67 mmol erhalten. Die Differenz ($30,67 - 28,4 = 2,27 \text{ mmol H}_2$) entsprach der nach Gleichung 30 für 2,84 mmol Nb berechneten Menge Wasserstoff ($= 2,13 \text{ mmol H}_2$).

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther bei langsamem Erwärmen von -120°C auf ZT entstand eine rot-braune Substanz, die die Zusammensetzung einer Verbindung der Formel $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5 = \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ zeigte. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Versuch 10

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -40°C).

I. Durchführung:

Nach Versuch 9 deutete der Reaktionswasserstoff, der beim Erwärmen bis -40°C erhalten wurde, auf eine Reduktion des eingesetzten Niob(V) zu Niob(III) (nach Gleichung 10). Der Zweck des folgenden Versuchs war es, die bei dieser Temperatur entstandene, gelborange-farbene Substanz zu isolieren.

2,84 mMol Niob(V)-chlorid wurden mit 14,36 mMol Lithiumalanat in Äther, wie in Versuch 9 beschrieben, zur Umsetzung gebracht und langsam auf -40°C erwärmt. Dabei entstand wiederum eine prächtig gelborange-farbene Substanz. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 1).

Die klare und farblose Ätherlösung wurde in der Absaugvorrichtung bei -50°C vom unlöslichen Reaktionsprodukt abgetrennt. Letzteres wurde einmal mit 20 ml Äther und zweimal mit je 15 ml Tetrahydrofuran (jeweils auf -50°C gekühlt) ausgewaschen. In Tetrahydrofuran färbte sich die Substanz tief rot. Die Äther- und Tetrahydrofuranlösungen wurden an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt, der Wasserstoff abgetöplert und in den wässrigen Lösungen Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3 u. 4). Da sich die Tetrahydrofuranlösung beim Erwärmen auf ZT unter geringer Orangefärbung etwas trübte (auf Zusatz von Wasser Entfärbung!), wurde hier auch auf Niob (sehr geringe Menge) geprüft (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig in der hoch evakuierten Absaugvorrichtung bei tiefer Temperatur hydrolysiert. Die Zersetzung verlief äusserst heftig unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und Bildung einer zunächst rotbraunen, voluminösen Substanz, die aber schnell in einen feinen, schwarzbraunen Niederschlag überging. Dieser löste sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid bei ZT. Aus der Lösung wurden Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt.

Die an der Wand der Reaktionsfalle hängengebliebene Substanz wurde beim Erwärmen auf ZT rot und dann bei Luftzutritt weiss. Der Gehalt an Niob und Aluminium wurde quantitativ bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{22,5^{\circ}\text{C}} = 183 \text{ Torr} \quad v_{22,5^{\circ}\text{C}} = 288 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff:</u>	2.86 mMol H_2
---------------------	------------------------

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

1) $p_{22^{\circ}\text{C}} = 239 \text{ Torr}$	1) $v_{22^{\circ}\text{C}} = 1798.5 \text{ ml}$	
	Wasserstoff:	23.35 mMol H_2
2) $p_{22^{\circ}\text{C}} = 115 \text{ Torr}$	2) $v_{22^{\circ}\text{C}} = 1792.5 \text{ ml}$	
	Wasserstoff:	<u>11.21 mMol H_2</u>
<u>Wasserstoff (insgesamt):</u>		34.56 mMol H_2

<u>Niob:</u>	366.5 mg Nb_2O_5	= 256.2 mg Nb	= 2.76 mMol Nb
<u>Aluminium:</u>	3836 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$	= 225.2 mg Al	= 8.35 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n AgNO_3	= 41.12 ml	= 4.11 mMol Cl

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{23^\circ\text{C}} = 139 \text{ Torr} \quad v_{23^\circ\text{C}} = 1794 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 13.56 mMol H_2

Aluminium: 2050 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 120.3 mg Al = 4.46 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 1.43 ml = 0.14 mMol Cl

Das Verhältnis von Al : $\text{H}_{\text{hydroly.}}$ = 4.46 : 13.56 = 1 : 3.05 sprach eindeutig für 4.46 mMol Aluminiumwasserstoff.

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse erhaltenen Wasserstoffs:

$$p_{22^\circ\text{C}} = 230 \text{ Torr} \quad v_{22^\circ\text{C}} = 299 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 3.73 mMol H_2

Niob: 2.7 mg Nb_2O_5 = 1.9 mg Nb = 0.02 mMol Nb

Aluminium: 574.3 $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 33.71 mg Al = 1.25 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 99.27 ml = 9.93 mMol Cl

Das Verhältnis von Al : $\text{H}_{\text{hydroly.}}$ = 1.25 : 3.73 = 1 : 2.98 sprach eindeutig für 1.25 mMol Aluminiumwasserstoff.

5. Analyse des Restes in der Reaktionsfalle:

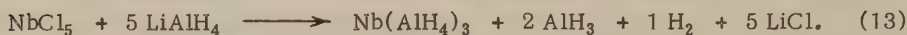
Niob: 7.9 mg Nb_2O_5 = 5.5 mg Nb = 0.06 mMol Nb

Aluminium: 135.9 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 7.98 mg Al = 0.3 mMol Al

III. Diskussion des Versuchs:

Der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff (siehe II, 1) und Aluminiumwasserstoff (siehe II, 3 u. 4) entsprach nach Gleichung 10 einer Reduktion des eingesetzten Niob(V) zu Niob(III) ($\text{Nb} : \text{H}_2 = 2.84 : 2.86 = 1 : 1.01$ und

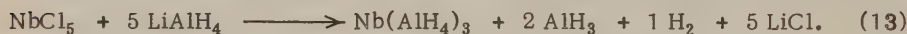
$\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 2.84 : 5.71 = 1 : 2.08$). In Verbindung mit der Zusammensetzung des gelben Reaktionsprodukts (siehe II, 2; $\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 2.76 : 8.35 : 34.56 = 1 : 3.02 : 12.5$) ergab sich eine Reaktion nach der Gleichung



Dass bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts mehr Wasserstoff entstand, als berechnet wurde, dürfte auf eine Reaktion des niederwertigen Niobs mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sein (siehe Versuch 9, III).

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther unter schonenden Bedingungen wurde eine gelborange, ätherunlösliche Substanz erhalten, deren Zusammensetzung einem Niob(III)-alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ entspricht. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Versuch 11

Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -70°C).

I. Durchführung:

Nach Versuch 9 Tabelle I, deutete der Reaktionswasserstoff, der beim Erwärmen bis -70°C erhalten wurde, auf eine Reduktion des eingesetzten Niob(V) um 1.5 Oxydationsäquivalente (bzw. auf ein äquimolares Gemisch von Nb(III) und Nb(IV)) hin. Der Zweck dieses Versuchs war die Aufklärung der Reaktion bei dieser Temperatur.

2.81 mMol Niob(V)-chlorid und 14.1 mMol Lithiumalanat in Äther wurden, wie in den vorhergehenden Versuchen beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf -70° erwärmt und solange bei dieser Temperatur gerührt, bis ein angeschlossenes Manometer konstant blieb. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 1) und die erhaltene hellgelbe Substanz in der Absaugvorrichtung bei -70°C von der klaren und farblosen Ätherlösung abgetrennt.

Das Reaktionsprodukt wurde bei dieser Temperatur einmal mit 20 ml Äther und zweimal mit je 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Die Lösungen wurden getrennt an der HV-Apparatur mit Wasser hydrolysiert, der jeweils entstandene Wasserstoff abgetöplert und in den neutral reagierenden wässrigen Lösungen

Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3 u. 4). Da mit Tetrahydrofuran etwas der feinen Substanz durch die Fritte gerissen wurde bzw. in sehr geringem Masse in Lösung ging (Orangefärbung bei Erwärmen auf ZT) wurde hier auch Niob bestimmt (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt (siehe auch die vorhergehenden Versuche), der Wasserstoff abgetöplert und der Gehalt an Niob, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Die geringe Substanzmenge, die an der Wand der Reaktionsfalle hängengeblieben war, wurde bei ZT rot und bei Luftzutritt weiss. Der Gehalt an Niob, Aluminium und Chlorid wurde gleichfalls bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 141 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 288 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff:</u>	2.19 mMol H ₂
---------------------	--------------------------

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

$$1) \quad p_{22^{\circ}\text{C}} = 218 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1797 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff:</u>	21.30 mMol H ₂
---------------------	---------------------------

$$2) \quad p_{22^{\circ}\text{C}} = 190 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1796 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff:</u>	18.55 mMol H ₂
---------------------	---------------------------

<u>Wasserstoff (insgesamt):</u>	39.85 mMol H ₂
---------------------------------	---------------------------

<u>Niob:</u>	364.2 mg Nb ₂ O ₅	= 254.6 mg Nb	= 2.74 mMol Nb
--------------	---	---------------	----------------

<u>Aluminium:</u>	4456 mg Al(Ox) ₃	= 261.6 mg Al	= 9.70 mMol Al
-------------------	-----------------------------	---------------	----------------

<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n AgNO ₃	= 9.02 ml	= 0.90 mMol Cl
-----------------	----------------------------------	-----------	----------------

3. Analyse der vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 113.5 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 1792 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff (Hydrolyse):</u>	11.02 mMol H ₂
---------------------------------	---------------------------

<u>Aluminium:</u>	1658.5 mg Al(Ox) ₃	= 97.36 mg Al	= 3.61 mMol Al
-------------------	-------------------------------	---------------	----------------

<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n AgNO ₃	= 50.97 ml	= 5.10 mMol Cl
-----------------	----------------------------------	------------	----------------

Das Verhältnis von $\text{Al} : \text{H}_{\text{hydrol.}} = 3.61 : 11.02 = 1 : 3.06$ sprach eindeutig für 3.61 mMol Aluminiumwasserstoff.

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 141 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 288 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 2.20 mMol H_2

Aluminium: $397.5 \text{ mg Al}(\text{Ox})_3 = 18.05 \text{ mg Al} = 0.67 \text{ mMol Al}$

Niob: $3.8 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 2.6 \text{ mg Nb} = 0.03 \text{ mMol Nb}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 73.12 \text{ ml} = 7.31 \text{ mMol Cl}$

5. Analyse des Restes in der Reaktionsfalle:

Niob: $5.2 \text{ mg Nb}_2\text{O}_5 = 3.6 \text{ mg Nb} = 0.04 \text{ mMol Nb}$

Aluminium: $55.5 \text{ mg Al}(\text{Ox})_3 = 3.2 \text{ mg Al} = 0.12 \text{ mMol Al}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 4.89 \text{ ml} = 0.49 \text{ mMol Cl}$

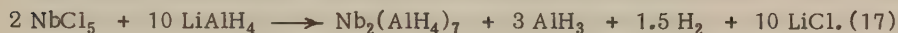
III. Diskussion des Versuchs:

Die Analyse des gelben ätherunlöslichen Reaktionsprodukts (siehe II, 2) ergab ein Verhältnis von $\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 2.74 : 9.7 : 39.85 = 1 : 3.54 : 14.57$, was einer Verbindung der Formel $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ entsprach.

Wie erwähnt war eine geringe Menge des Produkts in die Tetrahydrofuranlösung gelangt. Ein Teil des darin aufgefundenen Wasserstoffs und Aluminiums musste also dieser Verbindung, entsprechend dem Niobgehalt (0.03 mMol Nb), nach dem Verhältnis $\text{Nb} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 3.5 : 14 = 0.03 : 0.11 : 0.42$ zugeordnet werden. Die restlichen Aluminium- und Wasserstoffwerte ($0.67 - 0.11 = 0.56 \text{ mMol Al}$ und $2.20 - 0.42 = 1.78 \text{ mMol H}_2$) entsprachen, da $\text{Al} : \text{H} = 0.56 : 1.78 = 1 : 3.17$, dem Wert für 0.56 mMol Aluminiumwasserstoff. Insgesamt waren so (siehe auch II, 3) $0.56 + 3.61 = 4.17 \text{ mMol Aluminiumwasserstoff}$ entstanden. Gleichzeitig waren bei der Umsetzung 2.19 mMol Wasserstoff (siehe II, 1) entstanden. Das ergab nach Gleichung 10 eine Reduktion des eingesetzten Niob(V) um formal 1.5 Oxydationsstufen ($= \text{Nb(III)} : \text{Nb(IV)} = 1 : 1$), da $\text{Nb} : \text{H}_2 = 2.81 : 2.19 = 1 : 0.78$ und $\text{Nb} : \text{AlH}_3 = 2.81 : 4.17 = 1 : 1.48$.

Ergebnis des Versuchs:

Bei der Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5 in Äther unter vorsichtigem Erwärmen der eingefrorenen Reaktionslösungen auf -70°C wurde eine gelbe, ätherunlösliche Substanz erhalten, deren Zusammensetzung einer Verbindung der Formel $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7 = \text{Nb}(\text{AlH}_4)_3 \cdot \text{Nb}(\text{AlH}_4)_4$ entsprach. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



V. Die Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat

Versuch 12

Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5,08 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen, langsames Erwärmen auf ZT und anschliessend zweistündiges Rühren bei 21°C).

I. Durchführung:

10 ml einer ätherischen Tantal(V)-chloridlösung (insgesamt 1,75 mmol TaCl_5) und 15 ml einer ätherischen Lithiumalanatlösung (insgesamt 8,91 mmol LiAlH_4) wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers (etwa 25 ml), in eine Falle eingefroren und diese hoch evakuiert. Anschliessend wurde langsam, unter Rühren (Magnetrührer!), auf ZT erwärmt, wobei ab -120°C die Temperatur jeweils um etwa 10°C gesteigert wurde. Dabei war folgendes zu beobachten:

- -110°C : Grosse Menge voluminöser Substanz (weisser Niederschlag, eventuell noch nicht vollständig geschmolzener Äther). Die Lösung war zart blaugrau.
- -95°C : Flockiger hellblauer Niederschlag (bereits weniger!). Die Lösung war fast farblos.
- -90°C : Der Niederschlag war fast verschwunden; dafür setzte sich am Boden der Falle ein blaues Öl ab. Die überstehende Lösung war nahezu farblos.
- -80°C : Das Öl zeigte eine dunkelgrüne Farbe.
- -70°C : Das Öl hatte sich über gelbgrün nach gelb verfärbt. Gleichzeitig war es so zäh geworden, dass der Rührmagnet kaum mehr zu bewegen war.
- -60°C : Die Substanz hatte sich verfestigt und klebte an der Fallenwand, konnte jedoch durch mehrmaliges Einfrieren und Wiederauftauen auf -60°C abgelöst und durch gleichzeitiges kräftiges Rühren in ein hellgelb gefärbtes, feinflockiges Produkt übergeführt werden. Die Lösung war klar und farblos.

Der bis hierher entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 1). Beim anschliessenden Erwärmen auf 0°C färbte sich die Substanz zunächst kaum merklich dunkler (mehr nach gelb) und beim Erwärmen auf 21°C und zweistündigen Rühren bei dieser Temperatur nach orangegelb, während gleichzeitig eine weitere geringe Wasserstoffmenge entstand (siehe II, 1).

Das Reaktionsprodukt wurde in der Absaugvorrichtung von der klaren und farblosen Lösung abgetrennt und zunächst zweimal mit je 10 ml Äther und dann zweimal mit je 10 ml Tetrahydrofuran ausgewaschen (in THF färbte sich das Produkt dunkelrot bis rotbraun). Die beiden Lösungen wurden getrennt mit Wasser zersetzt und jeweils der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid, bei der Ätherlösung ausserdem noch der Hydrolysewasserstoff bestimmt (siehe II, 3 u. 4).

Das Reaktionsprodukt in der Absaugvorrichtung wurde im HV vom restlichen Lösungsmittel befreit, wobei eine hellbraune Substanz zurückblieb. Nach Zugabe von etwas Äther (die Substanz färbte sich dabei wieder dunkelrot) wurde bei -80°C Wasser zugetropft. Sofort trat eine stürmische Wasserstoffentwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde der Wasserstoff abgetöplert und im Zersetzungsprodukt (farblose, neutrale Lösung und elfenbeinfarbener, voluminöser Niederschlag) der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Das an der Wand der Reaktionsfalle haftengebliebene Produkt wurde mit Wasser zersetzt (die wässrige Lösung reagierte neutral) und der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs

a) bis -60°C

$$p_{22^{\circ}\text{C}} = 41.5 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 283.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff} \quad 0.64 \text{ mMol H}_2$$

b) bis ZT (insgesamt)

$$p_{22^{\circ}\text{C}} = 57.5 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 284 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (insgesamt)} \quad 0.89 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 171.5 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 1796 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse)} \quad 16.63 \text{ mMol H}_2$$

<u>Tantal:</u>	345.9 mg Ta_2O_5	= 282.8 mg Ta	= 1.56 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	1614.5 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$	= 94.8 mg Al	= 3.51 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n AgNO_3	= 4.12 ml	= 0.41 mMol Cl

3. Analyse der abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$P_{23^\circ\text{C}} = 136.5 \text{ Torr} \quad v_{23^\circ\text{C}} = 1793.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 13.26 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H}_2\text{SO}_4 = 1.69 \text{ ml} = 0.17 \text{ mMol}$$

$$\text{Tantal:} \quad 7.6 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 6.2 \text{ mg Ta} = 0.034 \text{ mMol Ta}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 1957 \text{ mg Al}(\text{Ox})_3 = 114.9 \text{ mg Al} = 4.26 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO}_3 = 1.6 \text{ ml} = 0.16 \text{ mMol Cl}$$

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Die wässrige Lösung reagierte nach der Zersetzung neutral.

Der Wasserstoff wurde nicht quantitativ bestimmt.

$$\text{Tantal:} \quad 24.8 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 20.3 \text{ mg Ta} = 0.112 \text{ mMol Ta}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 409.2 \text{ mg Al}(\text{Ox})_3 = 24.0 \text{ mg Al} = 0.89 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO}_3 = 78.32 \text{ ml} = 7.83 \text{ mMol Cl}$$

5. Analyse des Restes in der Reaktionsfalle:

$$\text{Tantal:} \quad 9.8 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 8.0 \text{ mg Ta} = 0.044 \text{ mMol Ta}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 123.3 \text{ mg Al}(\text{Ox})_3 = 7.3 \text{ mg Al} = 0.27 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO}_3 = 1.32 \text{ ml} = 0.13 \text{ mMol Cl}$$

III. Diskussion des Versuchs:

Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (siehe II, 2) ergab ein Verhältnis von Ta : Al : H = 1.56 : 3.51 : 16.63 = 1 : 2.25 : 10.65.

Der Verbrauch an Lithiumalanat berechnete sich zu 8.74 mMol LiAlH_4 (eingesetzt = 8.91 mMol; unverbraucht in der Ätherlösung, entsprechend dem Wert für LiOH (siehe II, 3) = 0.17 mMol).

Das Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4$ verbr. = $1.75 : 8.74 = 1 : 4.99$ entsprach einem vollständigen Umsatz des eingesetzten Tantal(V)-chlorids nach Gleichung 21. Das dabei entstandene ätherunlösliche Lithiumchlorid konnte zum grössten Teil mit Tetrahydrofuran aus dem Reaktionsprodukt ausgewaschen werden.

Aus dem bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoff ergab sich ein Verhältnis von $\text{Ta(V)} : \text{H}_2 = 1.75 : 0.89 = 1 : 0.51$. Dies entsprach nach Gleichung 20 einer Reduktion des Tantal(V) zu Tantal(IV).

Zur Berechnung des bei der Reaktion entstandenen Aluminiumwasserstoffs aus der Äther- und Tetrahydrofuranlösung (siehe II, 3 u. 4) wurde dem jeweils in geringer Menge darin aufgefundenen Tantal eine dem Verhältnis des Reaktionsprodukts ($\text{Ta} : \text{Al} = 1 : 2.25$) entsprechende Menge Aluminium zugeordnet (Ätherfiltrat = 0.077 mMol Al, entsprechend 0.034 mMol Ta; Tetrahydrofuranlösung = 0.25 mMol Al, entsprechend 0.112 mMol Ta).

Im Ätherfiltrat lagen weiterhin 0.17 mMol Al als LiAlH_4 (entsprechend 0.17 mMol LiOH) vor. Somit ergaben sich $4.26 - (0.077 + 0.17) = 4.013$ mMol Aluminiumwasserstoff in der Ätherlösung, wie auch durch den Hydrolysewasserstoff bestätigt werden konnte:

0.17 mMol LiAlH_4 liefern bei der Hydrolyse	0.68 mMol H_2
0.034 mMol Ta-Verbdg. " " " "	0.36 mMol H_2
4.013 mMol AlH_3 " " " "	12.04 mMol H_2
insgesamt	13.08 mMol H_2
erhalten wurden	13.26 mMol H_2

Aus der Tetrahydrofuranlösung errechneten sich $0.89 - 0.25 = 0.64$ mMol Aluminiumwasserstoff.

Aus dem Aluminiumgehalt des in der Falle verbliebenen Restes (siehe II, 5) erhielt man nach Abzug von 0.11 mMol Al (für 0.044 mMol der Ta-Al-Verbdg.) weitere 0.16 mMol Aluminiumwasserstoff. Da die wässrige Lösung neutral reagierte, konnte kein Lithiumalanat vorgelegen sein.

Somit waren insgesamt $4.01 + 0.64 + 0.16 = 4.81$ mMol Aluminiumwasserstoff entstanden, was zum eingesetzten Tantal(V)-chlorid ein Verhältnis von $\text{TaCl}_5 : \text{AlH}_3 = 1.75 : 4.81 = 1 : 2.75$ ergab.

Ergebnis des Versuchs:

Tantal(V)-chlorid setzte sich mit Lithiumalanat in Äther unter den angegebenen Bedingungen quantitativ im Verhältnis $1 : 5$ um. Bei der Reaktion wurde bei ZT eine gelborange gefärbte, ätherunlösliche Substanz der Zusammensetzung $\text{Ta} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 2.25 : 10.65$ erhalten. Gleichzeitig entstanden Wasserstoff

und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V), im Verhältnis $\text{Ta} : \text{H}_2 = 1 : 0.51$ und $\text{Ta} : \text{AlH}_3 = 1 : 2.75$.

Versuch 13

Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 5.17 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und Erwärmen auf -80°C).

I. Durchführung:

Die ätherischen Lösungen von insgesamt 1.64 mmol Tantal(V)-chlorid und 8.48 mmol Lithiumalanat wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Falle eingefroren und diese hoch evakuiert. Anschliessend wurde auf -80°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (Magnetrührer). Dabei entstand unter geringer Wasserstoffentwicklung ein dunkelgrünes, ziemlich leichtflüssiges Öl, welches sich nach Ausschalten des Magnetrührers am Boden der Falle absetzte (vergleiche Versuch 12). Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert (siehe II, 1).

Die überstehende, etwas trübe Ätherlösung wurde bei -90°C unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit soweit als möglich abpipettiert. Anschliessend wurde das Öl zweimal mit je 40 ml Äther bei -90° kräftig gerührt und die Lösung jeweils abpipettiert. Da hierbei schnell gearbeitet werden musste (das Kühlbad wurde während des Abpipettierens kurz entfernt), liess es sich nicht vermeiden, dass ein Teil des Öls beim Aufziehen in die Pipette mitgerissen wurde. Die abpipettierten Lösungen wurden in einer sorgfältig getrockneten Falle unter Stickstoff gesammelt, sogleich eingefroren und dann an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt. Der Wasserstoff wurde abgetöplert und der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid im Rückstand bestimmt (siehe II, 3).

Das grüne Öl wurde zusammen mit etwas Äther in der Reaktionsfalle eingefroren und diese hoch evakuiert. Nach Auftauen des Äthers wurde Wasser zuge tropft. Es trat eine heftige Zersetzung unter stürmischer Wasserstoffentwicklung ein. Der Wasserstoff wurde abgetöplert und der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid des Zersetzungsprodukts (farblose, neutrale Lösung und leicht orange gefärbter, voluminöser Niederschlag) bestimmt (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{20^\circ\text{C}} = 33 \text{ Torr} \quad v_{20^\circ\text{C}} = 283 \text{ ml}$$

Wasserstoff:

0.51 mmol H_2

2. Analyse des grünen Öls:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$P_{20^{\circ}\text{C}} = 170 \text{ Torr} \quad v_{20^{\circ}\text{C}} = 1795 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 16.70 mMol H_2

Tantal: 247.6 mg Ta_2O_5 = 20.3 mg Ta = 1.12 mMol Ta

Aluminium: 1780 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 104.5 mg Al = 3.88 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 43.68 ml = 4.37 mMol Cl

3. Analyse der Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$P_{22^{\circ}\text{C}} = 166 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1795 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 16.20 mMol H_2

Die wässrige Lösung reagierte alkalisch!

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 3.0 ml = 0.30 mMol LiOH

Tantal: 114.5 mg Ta_2O_5 = 93.8 mg Ta = 0.52 mMol Ta

Aluminium: 2114 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 124.1 mg Al = 4.60 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 37.93 ml = 3.79 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Die Zusammensetzung des grünen Öls ergab ein Verhältnis (siehe II, 2) von Ta : Al : H = 1.12 : 3.88 : 16.70 = 1 : 3.46 : 14.91.

Der Verbrauch an Lithiumalanat berechnete sich zu 8.18 mMol LiAlH_4 (eingesetzt = 8.48 mMol LiAlH_4 ; unverbraucht in der Ätherlösung, entsprechend dem Wert für LiOH (siehe II, 3) = 0.3 mMol LiAlH_4). Das Verhältnis von TaCl_5 : LiAlH_4 verbr. = 1.64 : 8.18 = 1 : 4.98 sprach für einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Tantal(V)-chlorids nach Gleichung 21.

Bei dem im Reaktionsprodukt aufgefundenen Chlorid handelte es sich deshalb um Lithiumchlorid (unlöslich in Äther). Allerdings war ein Teil bei der tiefen Temperatur in Lösung verblieben, ein Effekt, der bei ähnlichen Reaktionen bereits beobachtet wurde (vergleiche z.B. Versuch 3).

Der Wasserstoff, der bei der Umsetzung entstand, ergab zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von Ta : H₂ = 1.64 : 0.51 = 1 : 0.31.

Zur Berechnung des bei der Reaktion entstandenen Aluminiumwasserstoffs aus der Ätherlösung (siehe II, 3) musste dem darin aufgefundenen Tantal eine der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (Ta : Al = 1 : 3.46) entsprechende Menge Aluminium zugeordnet werden, da es sich, wie unter I. beschrieben, nicht vermeiden liess, dass ein Teil des grünen Öls in die Ätherlösung gelangte. Das ergab für 0.52 mMol Tantal 1.80 mMol Aluminium. Weiterhin enthielt die Ätherlösung 0.3 mMol Lithiumalanat (entsprechend dem Wert von 0.3 mMol LiOH). Es berechneten sich somit für Aluminiumwasserstoff 4.6 - (1.8 + 0.3) = 2.5 mMol AlH₃. Zur Bestätigung ein Vergleich des berechneten und gefundenen Hydrolysewasserstoffs:

0.30 mMol LiAlH ₄	liefern bei der Hydrolyse	1.20 mMol H ₂
0.52 mMol Ta-Verbdg.	" " " "	7.75 mMol H ₂
2.50 mMol AlH ₃	" " " "	7.50 mMol H ₂
	insgesamt	16.45 mMol H ₂
	erhalten wurden	16.20 mMol H ₂

(Dass etwas weniger Wasserstoff, als berechnet, erhalten wurde, musste auf eine geringe Zersetzung (Hydrolyse) beim Abpipettieren der Lösung zurückgeführt werden.)

Mithin ergab der entstandene Aluminiumwasserstoff zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von Ta : AlH₃ = 1.64 : 2.50 = 1 : 1.52.

Ergebnis des Versuchs:

Tantal(V)-chlorid setzte sich mit Lithiumalanat in Äther unter den angegebenen Bedingungen bis -80°C quantitativ im Verhältnis 1 : 5 um. Dabei schied sich aus der Ätherlösung ein dunkelgrünes Öl ab, welches eine Zusammensetzung von Ta : Al : H = 1 : 3.46 : 14.91 zeigte. Bei der Reaktion entstanden Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V), im Verhältnis Ta : H₂ = 1 : 0.31 und Ta : AlH₃ = 1 : 1.52.

Versuch 14

Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 6 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf -50°C).

I. Durchführung:

Die ätherischen Lösungen von insgesamt 1.24 mMol Tantal(V)-chlorid und 7.53 mMol Lithiumalanat wurden, getrennt durch eine Schicht festen Äthers, in eine Falle eingefroren und diese hoch evakuiert. Anschliessend wurde unter Rühren langsam auf -50°C erwärmt. Dabei entstand eine hellgelb gefärbte Substanz. Nach dreistündigem Rühren wurde der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Nach weiterem fünfstündigem Rühren, wobei kein Wasserstoff mehr entstand, wurde das Produkt bei -50°C in der Absaugvorrichtung von der Lösung abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Äther (-60°C) gewaschen. Die Ätherlösung wurde an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt, der Wasserstoff abgetöplert und anschliessend der Gehalt an Lithiumhydroxid (die wässrige Lösung reagierte alkalisch), Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Nun wurde das Reaktionsprodukt in der Absaugvorrichtung mit 10 ml einer ätherischen Trimethylaminlösung (etwa 0.45molar) bei -50°C kräftig gerührt, um eventuell bereits ausgefallenen Aluminiumwasserstoff herauszulösen (Tetrahydrofuran wurde hier nicht verwendet, da ein vorausgegangener Versuch zeigte, dass dabei die Substanz in eine schwarze, schleimige Masse überging, die die Fritte vollständig verstopfte). Die Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand (das Produkt hatte sich kaum merklich dunkler gefärbt) zweimal mit je 10 ml Äther ausgewaschen. Die Lösung, samt Waschäther, wurde mit Wasser zersetzt und der Gehalt an Tantal und Aluminium bestimmt (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde bei tiefer Temperatur mit Wasser zersetzt (heftige Reaktion), der entstandene Wasserstoff abgetöplert und im Rückstand (farblose Lösung sowie hellbeiger, voluminöser Niederschlag) der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Der Rest in der Reaktionsfalle wurde mit Schwefelsäure zersetzt und gleichfalls der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$\begin{array}{ll} p_{23^{\circ}\text{C}} = 26.5 \text{ Torr} & v_{23^{\circ}\text{C}} = 282.5 \text{ ml} \\ \text{Wasserstoff} & 0.405 \text{ mMol H}_2 \end{array}$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{24^{\circ}\text{C}} = 132 \text{ Torr} \quad v_{24^{\circ}\text{C}} = 1793 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff</u> (Hydrolyse):				12.78	mMol H_2
<u>Tantal:</u>	226.5 mg Ta_2O_5	=	185.5 mg Ta	=	1.025 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	1249.5 mg $Al(Ox)_3$	=	73.35 mg Al	=	2.72 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n $AgNO_3$		54.80 ml	=	5.48 mMol Cl

3. Analyse der abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$P_{24.5^{\circ}C} = 148 \text{ Torr} \quad v_{24.5^{\circ}C} = 1794 \text{ ml}$$

<u>Wasserstoff</u> (Hydrolyse):				14.31	mMol H_2
<u>Lithiumhydroxid:</u>	Verbrauch 0.1n H_2SO_4	=	13.09 ml	=	1.31 mMol LiOH
<u>Tantal:</u>	19.9 mg Ta_2O_5	=	16.3 mg Ta	=	0.09 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	1895 mg $Al(Ox)_3$	=	111.2 mg Al	=	4.12 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n $AgNO_3$	=	3.52 ml	=	0.35 mMol Cl

4. Analyse der abfiltrierten, ätherischen Trimethylaminlösung:

Der Wasserstoff wurde nicht quantitativ bestimmt. Die Lösung enthielt kein Chlorid.

<u>Tantal:</u>	20.9 mg Ta_2O_5	=	17.12 mg Ta	=	0.095 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	262.5 mg $Al(Ox)_3$	=	15.4 mg Al	=	0.57 mMol Al

5. Analyse des Restes in der Reaktionsfalle:

<u>Tantal:</u>	6.8 mg Ta_2O_5	=	5.5 mg Ta	=	0.03 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	56.6 mg $Al(Ox)_3$	=	3.3 mg Al	=	0.12 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n $AgNO_3$	=	2.93 ml	=	0.29 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Die Analyse ergab für das hellgelbe Reaktionsprodukt ein Verhältnis von $Ta : Al : H = 1.025 : 2.72 : 12.78 = 1 : 2.65 : 12.47$ (siehe II, 2).

Der Verbrauch an Lithiumalanat berechnete sich zu 6.22 mMol $LiAlH_4$ (eingesetzt wurden 7.53 mMol $LiAlH_4$; in der Ätherlösung waren unverbraucht, entsprechend dem Wert für LiOH (siehe II, 3), 1.31 mMol $LiAlH_4$. $7.53 - 1.31 = 6.22$ mMol $LiAlH_4$). Das Verhältnis von $TaCl_5 : LiAlH_4 \text{ verbr.} = 1.24 : 6.22 = 1 : 5.01$ bestätigte einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Tantal(V) -

chlorids nach Gleichung 21. Der Chloridgehalt des Reaktionsprodukts (siehe II, 2) muss deshalb auf das, zusammen mit diesem, ausgefallene Lithiumchlorid (unlöslich in Äther!) zurückgeführt werden.

Der Wasserstoff, der bei der Umsetzung erhalten wurde, ergab zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von $\text{Ta} : \text{H}_2 = 1.24 : 0.405 = 1 : 0.326$.

In den vom Reaktionsprodukt abfiltrierten Lösungen wurden jeweils geringe Mengen Tantal aufgefunden (vergleiche auch Versuche 12, 15, 16 u. 17). Da einerseits die Reaktion quantitativ nach Gleichung 21 verlief (5 LiAlH_4 pro 1 TaCl_5) und andererseits z.B. in der ätherischen Trimethylaminlösung wohl Tantal, aber kein Chlorid aufgefunden wurde, konnte es sich keinesfalls um unumgesetztes Tantal(V)-chlorid handeln, sondern um kleine Mengen der Tantal-Aluminium-Wasserstoffverbindung. Ob dabei ein geringer Lösungseffekt massgebend war oder ob feinste Teilchen der Substanz beim Absaugen des Lösungsmittels durch die Fritte gerissen wurden (dies wurde manchmal beobachtet), konnte nicht eindeutig entschieden werden.

Um den bei der Reaktion entstandenen Aluminiumwasserstoff zu berechnen, wurde von den in der Äther- und ätherischen Trimethylaminlösung aufgefundenen Werten für Aluminium jeweils ein Teil, welcher den gleichfalls enthaltenen Tantalmengen im Verhältnis des Reaktionsprodukts ($\text{Ta} : \text{Al} = 1 : 2.65$) entsprach, abgezogen (für die Ätherlösung = 0.24 mMol Al, entsprechend 0.09 mMol der Tantalverbindung, für die Aminlösung = 0.25 mMol Al, entsprechend 0.095 mMol der Tantalverbindung).

Im Ätherfiltrat lagen weiterhin 1.31 mMol des Aluminiums als Lithiumalanat vor (entsprechend dem Wert für 1.31 mMol LiOH , siehe II, 3). Somit ergaben sich $4.12 - (1.31 + 0.24) = 2.57$ mMol Aluminiumwasserstoff in der Ätherlösung, wie auch durch den Hydrolysewasserstoff bestätigt werden konnte:

1.31 mMol LiAlH_4	liefern bei der Hydrolyse	5.24 mMol H_2
0.09 mMol Ta-Verbdg.	" " " "	1.12 mMol H_2
2.57 mMol AlH_3	" " " "	7.71 mMol H_2
	insgesamt	14.07 mMol H_2
	erhalten wurden	14.31 mMol H_2

Aus dem Trimethylaminfiltrat errechneten sich $0.57 - 0.25 = 0.32$ mMol Aluminiumwasserstoff.

Aus dem Aluminiumgehalt des in der Falle verbliebenen Restes (siehe II, 5) erhielt man, nach Abzug von 0.08 mMol Al (für 0.03 mMol der Ta-Verbindung), weitere 0.04 mMol Aluminiumwasserstoff.

Somit waren insgesamt $2.57 + 0.32 + 0.04 = 2.93$ mmol Aluminiumwasserstoff entstanden, und man erhielt zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von $\text{Ta} : \text{AlH}_3 = 1.24 : 2.93 = 1 : 2.36$.

Ergebnis des Versuchs:

Tantal(V)-chlorid setzt sich mit Lithiumalanat in Äther unter den angegebenen Bedingungen bis -50°C quantitativ im Verhältnis 1 : 5 um. Bei der Reaktion entstand eine hellgelbe, ätherunlösliche Substanz der Zusammensetzung $\text{Ta} : \text{Al} : \text{H} = 1 : 2.65 : 12.47$ und Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V), im Verhältnis $\text{Ta} : \text{H}_2 = 1 : 0.326$ und $\text{Ta} : \text{AlH}_3 = 1 : 2.36$.

Versuch 15

Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Verhältnis 1 : 6 in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen und langsames Erwärmen auf 0°C).

I. Durchführung:

Die ätherischen Lösungen von insgesamt 2.49 mmol Tantal(V)-chlorid und 14.95 mmol Lithiumalanat wurden, wie bei den vorhergehenden Versuchen beschrieben, zur Umsetzung gebracht und das Reaktionsgemisch langsam auf 0°C erwärmt. Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde der entstandene Wasserstoff abgetöplert (siehe II, 1).

Die entstandene gelbe Substanz wurde nach weiterem dreistündigem Rühren, wobei kein Wasserstoff mehr entstand, in der Absaugvorrichtung von der Ätherlösung abgetrennt und zweimal mit je 10 ml gekühltem Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser zersetzt, der Wasserstoff abgetöplert und in der alkalisch reagierenden Lösung zunächst Lithiumhydroxid, dann Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 0°C mit 10 ml einer ätherischen Trimethylaminlösung (etwa 0.45molar) kräftig gerührt, um ausgefallenen Aluminiumwasserstoff zu lösen. Das Produkt färbte sich dabei orangerot. Die Lösung wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser zersetzt und der Aluminiumgehalt - die Lösung enthielt weder Tantal noch Chlorid - bestimmt (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde im HV bei 0°C vom restlichen Lösungsmittel und Amin befreit, wobei ein orangebraunes Pulver entstand. Zur Zersetzung wurde etwas Äther aufkondensiert, aufgetaut und noch bei tiefer Temperatur verdünnte Schwefelsäure zugetropft (heftige Reaktion!). Der Wasserstoff wurde abgetöplert

und im Rückstand (wieder farblose Lösung und hellbeiger Niederschlag) wurden Trimethylamin, Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Der Rest in der Reaktionsfalle wurde mit Wasser zersetzt (die wässrige Lösung reagierte neutral!) und der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$P_{22^{\circ}\text{C}} = 70 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 285 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 1.09 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

$$1) \quad P_{22^{\circ}\text{C}} = 151 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1794 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 14.71 \text{ mMol H}_2$$

$$2) \quad P_{22^{\circ}\text{C}} = 113 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1792 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 11.01 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Wasserstoff (insgesamt):} \quad 25.72 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Amin:} \quad \text{Verbrauch } 0.1n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 23.1 \text{ ml} = 2.31 \text{ mMol N(CH}_3)_3$$

$$\text{Tantal:} \quad 512.7 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 419.9 \text{ mg Ta} = 2.32 \text{ mMol Ta}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 2371 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 139.2 \text{ mg Al} = 5.16 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1n \text{ AgNO}_3 = 121.0 \text{ ml} = 12.10 \text{ mMol Cl}$$

3. Analyse der abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs
(wegen der grossen Menge musste zweimal getöplert werden):

$$1) \quad P_{20^{\circ}\text{C}} = 141 \text{ Torr} \quad v_{20^{\circ}\text{C}} = 1793.5 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 13.81 \text{ mMol H}_2$$

$$2) \quad P_{21^{\circ}\text{C}} = 161 \text{ Torr} \quad v_{21^{\circ}\text{C}} = 1794 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 15.75 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Wasserstoff (insgesamt):} \quad 29.56 \text{ mMol H}_2$$

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n H_2SO_4 = 23.99 ml = 2.40 mMol LiOH

Tantal: 31 mg Ta_2O_5 = 25.4 mg Ta = 0.14 mMol Ta

Aluminium: 4035.5 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 236.9 mg Al = 8.78 mMol Al

Chlorid: In Spuren

4. Analyse der abfiltrierten, ätherischen Trimethylaminlösung:

Aluminium: 392 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 23 mg Al = 0.85 mMol Al

5. Analyse des Restes aus der Reaktionsfalle:

Tantal: 6.8 mg Ta_2O_5 = 5.5 mg Ta = 0.03 mMol Ta

Aluminium: 73.6 mg $\text{Al}(\text{Ox})_3$ = 4.32 mg Al = 0.16 mMol Al

Chlorid: Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 2.81 ml = 0.28 mMol Cl

III. Diskussion des Versuchs:

Die Analyse des gelben Reaktionsprodukts (siehe II, 2) ergab ein Verhältnis von Ta : Al : H = 2.32 : 5.16 : 25.72 = 1 : 2.22 : 11.07. Gleichzeitig wurden im Reaktionsprodukt 2.31 mMol Trimethylamin gefunden, obwohl die Substanz, nach der Behandlung mit ätherischer Trimethylaminlösung im HV bei 0°C trocken gepumpt wurde, wobei alles überschüssige Amin abdestillieren musste (Kp $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bei 760 Torr = 3.4°C). Das Verhältnis von Ta : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ = 2.32 : 2.31 = 1 : 0.996 sprach demnach für eine Additionsverbindung mit einem Mol Amin pro Mol Tantal.

Bei der Reaktion waren 12.55 mMol Lithiumalanat verbraucht worden, wie aus der Differenz der eingesetzten 14.95 mMol LiAlH_4 und der unverbraucht in der Ätherlösung vorgefundenen 2.40 mMol LiAlH_4 (entsprechend dem Wert für 2.4 mMol LiOH, siehe II, 3) hervorging ($14.95 - 2.40 = 12.55$ mMol LiAlH_4). Das Verhältnis von TaCl_5 : LiAlH_4 verbr. = 2.49 : 12.55 = 1 : 5.04 bestätigte einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Tantal(V)-chlorids nach Gleichung 21. Das entstandene Lithiumchlorid fiel in Äther aus und bewirkte den Chloridgehalt des Reaktionsprodukts.

Der Wasserstoff, der bei der Umsetzung erhalten wurde (siehe II, 1), ergab zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von Ta : H_2 = 2.49 : 1.09 = 1 : 0.44.

Zur Berechnung des Gehalts an Aluminiumwasserstoff im Ätherfiltrat (siehe II, 3) wurden vom aufgefundenen Aluminiumwert 2.4 mMol Al (aus 2.4 mMol LiAlH_4 , entsprechend dem Wert für 2.4 mMol LiOH) und 0.31 mMol Al (entsprechend dem Wert für 0.14 mMol der Ta-Verbdg. bei Ta : Al = 1 : 2.22)

abgezogen. Das ergab $8.78 - (2.40 + 0.31) = 6.07$ mMol Aluminiumwasserstoff, wie auch durch den erhaltenen Hydrolysewasserstoff bestätigt werden konnte:

2.40 mMol LiAlH_4	liefern bei der Hydrolyse	9.60 mMol H_2
0.14 mMol Ta-Verbdg.	" " " "	1.55 mMol H_2
6.07 mMol AlH_3	" " " "	18.21 mMol H_2
insgesamt		29.36 mMol H_2
erhalten wurden		29.56 mMol H_2

Der Aluminiumgehalt der Trimethylaminlösung (siehe II, 4) entsprach 0.85 mMol Aluminiumwasserstoff.

Aus dem Aluminiumgehalt des in der Reaktionsfalle verbliebenen Restes (siehe II, 5) ergaben sich nach Abzug von 0.07 mMol Al (für 0.03 mMol der Ta-Verbdg.) $0.16 - 0.07 = 0.09$ mMol Aluminiumwasserstoff.

Insgesamt waren somit bei der Reaktion an Aluminiumwasserstoff $6.07 + 0.85 + 0.09 = 7.01$ mMol AlH_3 entstanden, und man erhielt zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von Ta : $\text{AlH}_3 = 2.49 : 7.01 = 1 : 2.81$.

Ergebnis des Versuchs:

Tantal(V)-chlorid setzte sich mit Lithiumalanat in Äther unter den angegebenen Bedingungen bis 0°C quantitativ im Verhältnis 1 : 5 um. Es entstand eine gelbe, ätherunlösliche Substanz der Zusammensetzung Ta : Al : H = 1 : 2.22 : 11.07 und Wasserstoff, sowie Aluminiumwasserstoff, bezogen auf das eingesetzte Tantal(V), im Verhältnis Ta : $\text{H}_2 = 1 : 0.44$ und Ta : $\text{AlH}_3 = 1 : 2.81$.

Auf Zusatz von Trimethylamin färbte sich die Substanz orangerot und bildete offenbar ein Addukt mit 1 Mol Amin pro Mol Tantal in der Verbindung.

Versuch 16

Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss (1 : 6.7) in Äther (Einfrieren der Reaktionslösungen, Erwärmen auf ZT und zwanzigstündiges Rühren bei 25°C).

I. Durchführung:

1.29 mMol Tantal(V)-chlorid und 8.65 mMol Lithiumalanat wurden in Äther, wie bei den vorhergehenden Versuchen beschrieben, zur Umsetzung gebracht und langsam auf ZT erwärmt. Die erhaltene gelbe Substanz färbte sich beim anschließenden zwanzigstündigen Rühren bei 25°C langsam kräftig ziegelrot. Der entstandene Wasserstoff wurde abgeteplert (siehe II, 1).

Das Reaktionsprodukt wurde von der klaren und farblosen Ätherlösung abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Äther ausgewaschen. Das gesamte Filtrat wurde an der HV-Apparatur mit Wasser zersetzt, der Wasserstoff abgetöplert und in der wässrigen Lösung (alkalisch!) der Gehalt an Lithiumhydroxid, Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 3).

Anschliessend wurde das Reaktionsprodukt dreimal mit je 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Das Produkt färbte sich dabei tief dunkelrot. Zu Beginn der Filtration wurde eine geringe Menge der Festsubstanz durch die Fritte gerissen, die Lösung selbst aber filtrierte klar und farblos. Nach der Zersetzung mit Wasser wurden in der neutral reagierenden Lösung Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 4).

Das Reaktionsprodukt wurde in der hoch evakuierten Absaugvorrichtung vorsichtig mit Wasser zersetzt (bei tiefer Temperatur und Anwesenheit von Äther), wobei ein hellbeige gefärbter, voluminöser Niederschlag entstand. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert und im Rückstand der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 2).

Die geringe Substanzmenge, die an der Wand der Reaktionsfalle hängengeblieben war, wurde an der Luft weiss. Es wurde gleichfalls der Gehalt an Tantal, Aluminium und Chlorid bestimmt (siehe II, 5).

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{21^{\circ}\text{C}} = 42.5 \text{ Torr} \quad v_{21^{\circ}\text{C}} = 284 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad 0.66 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{22^{\circ}\text{C}} = 126 \text{ Torr} \quad v_{22^{\circ}\text{C}} = 1517 \text{ ml}$$

$$\text{Wasserstoff (Hydrolyse):} \quad 10.40 \text{ mMol H}_2$$

$$\text{Tantal:} \quad 224.9 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 184.2 \text{ mg Ta} = 1.02 \text{ mMol Ta}$$

$$\text{Aluminium:} \quad 964.5 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 56.6 \text{ mg Al} = 2.10 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Chlorid:} \quad \text{Verbrauch } 0.1\text{n AgNO}_3 = 0.95 \text{ ml} = 0.10 \text{ mMol Cl}$$

3. Analyse der abfiltrierten Ätherlösung:

Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{23^{\circ}\text{C}} = 221 \text{ Torr} \quad v_{23^{\circ}\text{C}} = 1797 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Hydrolyse): 21.51 mMol H_2

Lithiumhydroxid: Verbrauch 0.1n $\text{H}_2\text{SO}_4 = 21.71 \text{ ml} = 2.17 \text{ mMol LiOH}$

Tantal: 47.2 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 38.6 \text{ mg Ta} = 0.21 \text{ mMol Ta}$

Aluminium: 2771 mg $\text{Al(Ox)}_3 = 162.7 \text{ mg Al} = 6.03 \text{ mMol Al}$

Chlorid: In Spuren

4. Analyse der beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Tetrahydrofuran erhaltenen Lösung:

Die wässrige Lösung nach der Zersetzung reagierte neutral. Der Wasserstoff wurde hier nicht quantitativ bestimmt.

Tantal: 6.3 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 5.2 \text{ mg Ta} = 0.027 \text{ mMol Ta}$

Aluminium: 178 mg $\text{Al(Ox)}_3 = 10.4 \text{ mg Al} = 0.39 \text{ mMol Al}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 59.55 \text{ ml} = 5.95 \text{ mMol Cl}$

5. Analyse des Restes aus der Reaktionsfalle:

Tantal: 7.4 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 6 \text{ mg Ta} = 0.033 \text{ mMol Ta}$

Aluminium: 63.5 mg $\text{Al(Ox)}_3 = 3.7 \text{ mg Al} = 0.14 \text{ mMol Al}$

Chlorid: Verbrauch 0.1n $\text{AgNO}_3 = 3.09 \text{ ml} = 0.31 \text{ mMol Cl}$

III. Diskussion des Versuchs:

Der bei der Umsetzung entstandene Wasserstoff (siehe II, 1) entsprach nach Gleichung 20 einer Reduktion des eingesetzten Tantal(V) zu Tantal(IV) ($\text{Ta} : \text{H}_2 = 1.29 : 0.66 = 1 : 0.51$).

Das Reaktionsprodukt selbst (siehe II, 2) zeigte eine Zusammensetzung von $\text{Ta} : \text{Al} : \text{H} = 1.02 : 2.10 : 10.4 = 1 : 2.06 : 10.2$. Das entsprach einer Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$.

Die abfiltrierte Ätherlösung enthielt 16.5% des eingesetzten Tantals, aber kein Chlorid (also kein TaCl_5 !). Im Zusammenhang mit den bei Versuch 14 unter III gemachten Ausführungen und bei einem dahingehenden Vergleich der Versuche 12, 14, 15 u. 17 muss ein gewisser Lösungseffekt, hervorgerufen durch überschüssiges Lithiumalanat, für die Tantal-Aluminium-Wasserstoffverbindung in Betracht gezogen werden.

Zur Berechnung des Aluminiumwasserstoffs in der Ätherlösung (siehe II, 3) wurden deshalb vom aufgefundenen Aluminiumwert 0.42 mMol Al (entsprechend 0.21 mMol $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$) und 2.17 mMol Al (entsprechend 2.17 mMol LiAlH_4 , auf Grund von 2.17 mMol LiOH) abgezogen: $6.03 - (2.17 + 0.42) = 3.44$ mMol AlH_3 . Dies konnte durch den Hydrolysewasserstoff bestätigt werden:

2.17 mMol LiAlH_4	liefern bei der Hydrolyse	8.68 mMol H_2
0.21 mMol $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$	" " " "	2.10 mMol H_2
3.44 mMol AlH_3	" " " "	10.32 mMol H_2
	insgesamt	21.10 mMol H_2
	gefunden wurden	21.51 mMol H_2

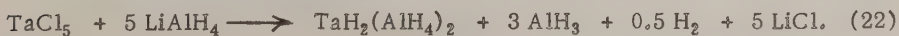
In der Tetrahydrofuranlösung (siehe II, 4) wurden 0.39 mMol Aluminium gefunden. Ein Teil (= 0.054 mMol Al) musste, entsprechend dem Tantalwert (0.027 mMol Ta), der Verbindung $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ zugesprochen werden (es handelte sich hier nicht um einen Lösungseffekt, sondern um eine geringe Substanzmenge, die bei der Filtration durch die Fritte gerissen wurde). Die Differenz ergab für Aluminiumwasserstoff $0.39 - 0.054 = 0.336$ mMol AlH_3 .

Insgesamt waren somit $3.44 + 0.34 = 3.78$ mMol Aluminiumwasserstoff entstanden, was ein Verhältnis von Ta : $\text{AlH}_3 = 1.29 : 3.78 = 1 : 2.93$ ergab. Das Verhältnis verbessert sich noch zu Gunsten von 1 : 3, wenn man berücksichtigt, dass die in der Reaktionsfalle zurückgebliebene Substanz eine geringe Menge Aluminiumwasserstoff enthielt.

Bei der Reaktion wurden 6.48 mMol Lithiumalanat verbraucht (eingesetzt = 8.68 mMol LiAlH_4 ; unverbraucht in der Ätherlösung, entsprechend dem Wert für 2.17 mMol LiOH = 2.17 mMol LiAlH_4 , $8.68 - 2.17 = 6.48$ mMol LiAlH_4). Das ergab ein Verhältnis zum eingesetzten Tantal(V)-chlorid wie $\text{TaCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5.02$ und entsprach einem quantitativen Umsatz nach Gleichung 21. Das hierbei zusammen mit dem Reaktionsprodukt ausgefallene Lithiumchlorid konnte mit Tetrahydrofuran vollständig ausgewaschen werden.

Ergebnis des Versuchs:

Die Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat im Überschuss in Äther führt bei langsamem Erwärmen des zunächst eingefrorenen Reaktionsgemisches auf ZT und anschliessendem zwanzigstündigem Rühren bei 25°C zu einer prächtig rot gefärbten Substanz, deren Zusammensetzung von Ta : Al : H = 1 : 2.06 : 10.2 einer Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ entsprach. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



Versuch 17

Wiederholung von Versuch 16 (Thermische Zersetzung des Reaktionsprodukts).

I. Durchführung:

1.29 mMol Tantal(V)-chlorid und 7.38 mMol Lithiumalanat wurden wie in Versuch 16 umgesetzt. Nach Filtration und Auswaschen des roten Produkts (Wasserstoffbestimmung und Analysen siehe II, 1, 3, 4 u. 5) wurde dieses mit 10 ml Tetrahydrofuran kräftig aufgerührt und der grösste Teil der so erhaltenen Suspension in eine gewogene Zersetzungsfalle pipettiert (Luft- und Feuchtigkeitsabschluss!). Der Rest auf der Fritte wurde hydrolysiert und der Gehalt an Tantal und Aluminium bestimmt (siehe II, 2).

Nach Einfrieren der Zersetzungsfalle wurde hoch evakuiert und das Lösungsmittel vorsichtig bei ZT abgezogen. Zum Schluss wurde noch etwas mit dem Fön erwärmt. Die Substanz blieb als rotbraunes Pulver zurück. Nach Auswechseln der vorgeschalteten Falle gegen eine neue und nach Wägung der Zersetzungsfalle (mit Substanz) wurde hoch evakuiert und langsam sowie möglichst gleichmässig erhitzt (Steigerung der Temperatur alle 15 Min. um 10°C . Paraffinbad!). Die Wasserstoffentwicklung begann bei etwa 60°C und verlief gleichmässig bis 220°C , wie Abbildung 3 zeigt.

Torr

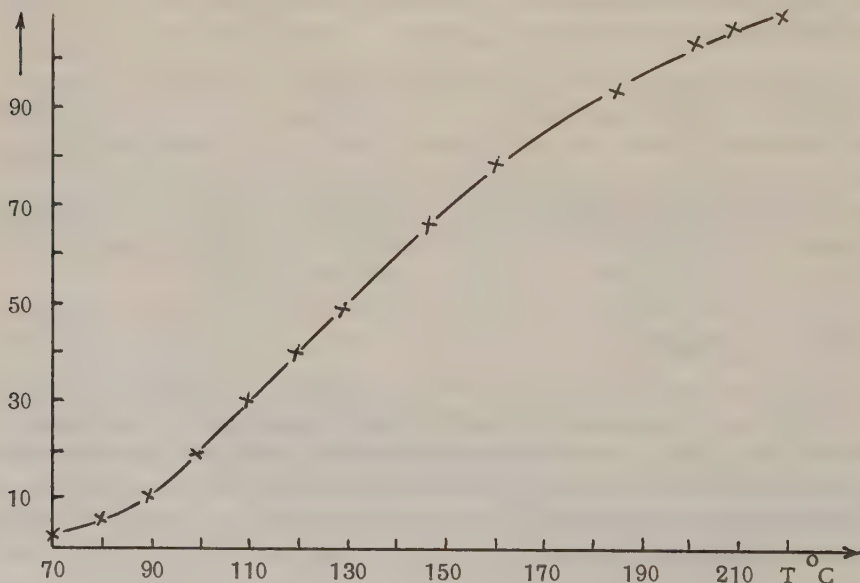


Abbildung 3

Anschließend wurde mit fächelnder Flamme erhitzt, wobei weiterer Wasserstoff (etwa 25%) entstand. Der Wasserstoff wurde abgetöplert und die Zersetzungsfalle mit dem schwarzen, feinpulvrigen Rückstand gewogen. Dieser löste sich gut unter Aufschäumen in starker Schwefelsäure und etwas Perhydrol. Aus der Lösung wurden Tantal und Aluminium bestimmt.

Das in der vorgeschalteten Falle befindliche Kondensat - es zeigte bei -78°C einen Dampfdruck von 35 Torr - wurde in eine Wägefalle destilliert (HV) und ausgewogen. In der Wägefalle herrschte bei ZT ein Überdruck, denn beim Öffnen entwich ein geruchloses Gas. Die zurückbleibende Flüssigkeit war Tetrahydrofuran.

Sämtliche Analysendaten und Wägungen, das Reaktionsprodukt betreffend, siehe II, 2.

II. Analysen zum Versuch:

1. Bestimmung des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{21^{\circ}\text{C}} = 43 \text{ Torr} \quad v_{21^{\circ}\text{C}} = 284 \text{ ml}$$

Wasserstoff:

$$0.666 \text{ mMol H}_2$$

2. Analyse des Reaktionsprodukts:

a) Thermolyse:

Zersetzungsfalle mit Subst.:	67021.9 mg
" leer	66709.5 mg

$$\underline{\text{Einwaage:}} \quad 312.4 \text{ mg}$$

Bestimmung des bei der Thermolyse entstandenen Wasserstoffs:

$$p_{23.5^{\circ}\text{C}} = 165 \text{ Torr} \quad v_{23.5^{\circ}\text{C}} = 565 \text{ ml}$$

Wasserstoff (Thermolyse):

$$5.04 \text{ mMol H}_2$$

Zersetzungsfalle mit Rest	66938.5 mg
" leer	66709.5 mg

$$\underline{\text{Rückstand:}} \quad 229.0 \text{ mg}$$

$$\underline{\text{Gewichtsverlust:}} \quad 312.4 - 229.0 = 83.4 \text{ mg}$$

$$\underline{\text{Tantal:}} \quad 214.4 \text{ mg Ta}_2\text{O}_5 = 175.6 \text{ mg Ta} = 0.97 \text{ mMol Ta}$$

$$\underline{\text{Aluminium:}} \quad 909.5 \text{ mg Al(Ox)}_3 = 53.4 \text{ mg Al} = 1.98 \text{ mMol Al}$$

$$\text{Gesamtgewicht Ta + Al} = 229.0 \text{ mg}$$

<u>Tantal:</u>	31.8 mg Ta ₂ O ₅	=	26.05 mg Ta	=	0.144 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	129.1 mg Al(Ox) ₃	=	7.58 mg Al	=	0.281 mMol Al

<u>Lithiumhydroxid:</u>	Verbrauch 0.1n H ₂ SO ₄ = 9.52 ml	=	0.95	mMol LiOH
<u>Tantal:</u>	27.5 mg Ta ₂ O ₅	=	22.52 mg Ta	= 0.125 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	2087.5 mg Al(Ox) ₃	=	122.5 mg Al	= 4.54 mMol Al
<u>Chlorid:</u>		etwa	=	0.10 mMol Cl

<u>Tantal:</u>	4.4 mg Ta ₂ O ₅	=	3.6 mg Ta	=	0.02 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	240.8 mg Al(Ox) ₃	=	12.13 mg Al	=	0.52 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0,1n AgNO ₃	=	60.49 ml	=	6.05 mMol Cl

<u>Tantal:</u>	6.6 mg Ta ₂ O ₅	= 5.45 mg Ta	= 0.03 mMol Ta
<u>Aluminium:</u>	28.9 mg Al(Ox) ₃	= 1.7 mg Al	= 0.06 mMol Al
<u>Chlorid:</u>	Verbrauch 0.1n AgNO ₃	= 1.5 ml	= 0.15 mMol Cl

Die Thermolyse des Reaktionsprodukts (siehe II, 2) ergab ein Verhältnis von Ta : Al : H = 0.97 : 1.98 : 10.08 = 1 : 2.04 : 10.39. Gleichzeitig entsprach das Gewicht des Rückstandes (siehe II, 2, a) nach der thermischen Zersetzung genau dem Gewicht der Metalle Tantal und Aluminium im entsprechenden Verhältnis.

Es musste also eine Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ entstanden sein, welche sich bei der Thermolyse nach Gleichung 23 gemäss



zersetzte.

Weiterhin entsprach der Gewichtsverlust bei der Zersetzung, nach Abzug des Gewichts für 5,04 mmol entwickelten Wasserstoffs (= 10,1 mg) genau 1,03 mmol Tetrahydrofuran ($83,4 - 10,1 = 73,3$; 1 mmol THF = 72,1 mg). Das ergab ein Verhältnis von $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$: THF = $0,97 : 1,03 = 1 : 1,05$ und somit ein Tetrahydrofuranat mit 1 Mol THF pro 1 Mol der Verbindung $(\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8)$.

Ein Teil des gebundenen Tetrahydrofurans war offensichtlich bei der Thermolyse unter Bildung niederer Kohlenwasserstoffe zersetzt worden - eventuell unter Abspaltung von Wasserstoff (vielleicht auch O_2 ?), womit der etwas zu hohe Wasserstoffwert der Zersetzung eine Erklärung fände - wie einerseits der Dampfdruck des Kondensats bei -78°C ($p_{\text{Kond.}} > p_{\text{THF}}$) und andererseits der Überdruck bei ZT in der Wägefalle zeigte (die Wägefalle war nach Einfrieren des Destillats hoch evakuiert worden!).

Die übrigen Analysenergebnisse bestätigten die im Versuch 16 aufgestellte Reaktionsgleichung 22, wie folgende Verhältnisse zeigen:

Der Verbrauch an Lithiumalanat betrug 6,43 mmol LiAlH_4 (eingesetzt = 7,38 mmol LiAlH_4 ; unverbraucht in der Ätherlösung = 0,95 mmol LiAlH_4 , entsprechend 0,95 mmol LiOH). Das Verhältnis TaCl_5 : LiAlH_4 verbr. = $1,29$; $6,43 = 1 : 4,98$ entsprach einem quantitativen Umsatz. Das dabei entstandene Lithiumchlorid (unlöslich in Äther) konnte aus dem Reaktionsprodukt mit Tetrahydrofuran ausgewaschen werden.

Der Reaktionswasserstoff (siehe II, 1) ergab zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis $\text{Ta} : \text{H}_2 = 1,29 : 0,666 = 1 : 0,516$.

Legt man für das Äther- und Tetrahydrofuranfiltrat dieselben Überlegungen, wie im vorhergehenden Versuch im Abschnitt III beschrieben, zugrunde, so ergaben sich für das Ätherfiltrat (siehe II, 3, insgesamt 4,54 mmol Al) nach Abzug von 0,95 mmol Al (als LiAlH_4) und 0,25 mmol Al (als $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$, entsprechend 0,125 Ta) $4,54 - (0,95 + 0,25) = 3,34$ mmol Aluminiumwasserstoff.

Für das Tetrahydrofuranfiltrat berechneten sich $0,52 - 0,04 = 0,48$ mmol Aluminiumwasserstoff (0,04 mmol Al aus $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$, entsprechend 0,02 mmol Ta).

Insgesamt waren somit $3,34 + 0,48 = 3,82$ mmol Aluminiumwasserstoff entstanden, was zum eingesetzten Tantal(V) ein Verhältnis von $\text{Ta} : \text{AlH}_3 = 1,29 : 3,82 = 1 : 2,96$ ergab.

Ergebnis des Versuchs:

Die Thermolyse der roten Substanz, die unter den im Versuch 16 beschriebenen Bedingungen erhalten wurde, ergab ein Verhältnis von Ta : Al : H = 1 : 2.04 : 10.39, was einer Verbindung der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ entsprach.

Die Verbindung bildete mit Tetrahydrofuran ein dunkelbraunes, in Tetrahydrofuran unlösliches Additionsprodukt der Formel $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$.

Ausserdem konnte die bei Versuch 16 aufgestellte Reaktionsgleichung durch die übrigen Analysendaten bestätigt werden.

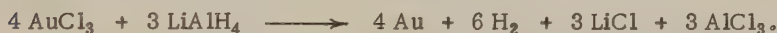
D. Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Prüfung der Existenz eines Goldalanats und Goldboranats, sowie die Darstellung von Alanaten der Elemente Niob und Tantal.

1. a) Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Lithiumalanat führt auch bei -120°C zu keinem Gold(III)-alanat $\text{Au}(\text{AlH}_4)_3$, sondern zu dessen Zerfallsprodukten Gold, Aluminiumwasserstoff und Wasserstoff:



Bei Anwendung eines Unterschusses an Lithiumalanat beteiligt sich auch der zunächst nach dieser Gleichung entstehende Aluminiumwasserstoff an der Reduktion des Gold(III), da bei einem eingesetzten Verhältnis $\text{AuCl}_3 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 0.75$ gleichfalls quantitativ metallisches Gold erhalten wird:

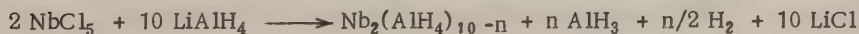


- b) Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Hilfe des weniger stark reduzierend wirkenden Lithiumboranats bei -120°C führt gleichfalls zu keinem Goldboranat, sondern zu den Zersetzungsprodukten Gold, Wasserstoff und Diboran:



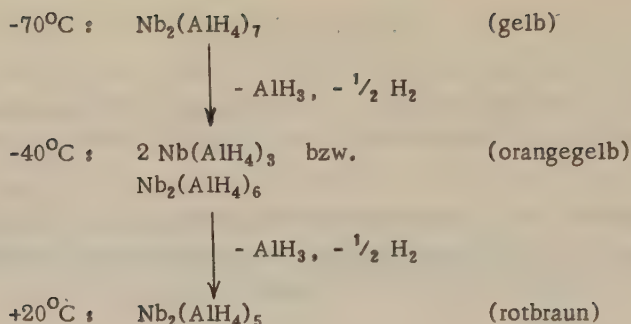
2. Bei der Reaktion von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat in Äther werden, je nach den Reaktionsbedingungen, verschiedene ätherunlösliche Doppel- und Tripelhydride des Niobs erhalten.

- a) Bei einem Umsatz im Verhältnis $\text{NbCl}_5 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 5$ verläuft die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung

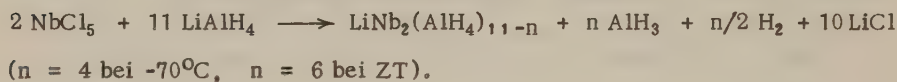


($n = 3$ bei -70°C , $n = 4$ bei -40°C , $n = 5$ bei ZT).

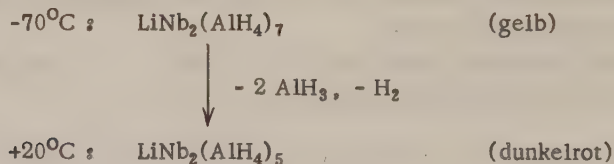
Erwärmt man die eingefrorenen Reaktionslösungen auf -70°C , so entsteht ein gelbes Diniob(III,IV)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$, bei -40°C ein orangegelbes Niob(III)-alanat $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_3$ (ev. dimer als $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$), bei ZT ein rotbraunes Diniob(II,III)-alanat $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$



b) Bei Anwendung eines Überschusses von Lithiumalanat über das Verhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{NbCl}_5 = 5 : 1$ hinaus verläuft die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung



Erwärmt man die eingefrorenen Reaktionslösungen bis -70°C , so entsteht eine, ähnlich $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ (siehe 2, a) zusammengesetzte, gleichfalls gelb gefärbte Verbindung von Niob(III)-alanat und Lithiumalanat im Verhältnis 2 : 1, d.h. ein Lithium-diniob(III)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$. Bei Erwärmen auf ZT wird ein, ähnlich $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (siehe 2, a) zusammengesetztes, dunkelrotes Lithium-diniob(II)-alanat $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5 = \text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{Nb}(\text{AlH}_4)_2$ erhalten.



Ein Vergleich der nach 2, a) und nach 2, b) dargestellten Verbindungen zeigt, dass im Falle 2, b (Anwendung eines Überschusses von Lithiumalanat) das Niob bei gleicher Temperatur zu einer tieferen Oxidationsstufe reduziert wird, als im Falle 2, a. Durch Einbau von Lithiumalanat in das Molekül bleibt das Verhältnis der Niobatome zu den Alanatgruppen jedoch gleich (z.B. $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$ und $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$).

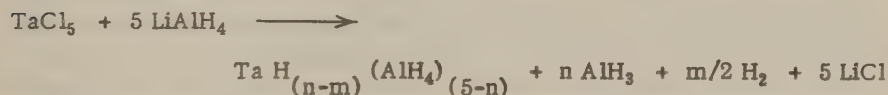
Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wird, im Zusammenhang mit dieser Frage, diskutiert.

c) Tropft man eine ätherische Niob(V)-chloridlösung zu einer Lösung von Lithiumalanat in Äther unmittelbar bei ZT, entsteht ein weiteres ätherunlösliches Tripelhydrid des Niobs, ein Lithium-niob(II)-alanat $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$ (braun):



Alle Verbindungen enthalten den gesamten Wasserstoff als elektronegativen Hydridwasserstoff, der bei der Zersetzung mit einem protonaktiven Agens in Freiheit gesetzt wird.

3. Die Reaktion von Tantal(V)-chlorid mit Lithiumalanat verläuft nach der allgemeinen Gleichung



$$(m \leq 1, \quad n \leq 3).$$

Die Gleichung geht, da m und n mit steigender Temperatur (von -120°C bis ZT) zunehmen und bei ZT die Grenzwerte 1 bzw. 3 erreichen, bei Raumtemperatur in die Gleichung



über, wobei als einzige definierte Verbindung ein rotes Tantal(IV)-dihydrido-dialanat $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ entsteht. Das Tantal(V) wird also nur zur vierwertigen Stufe reduziert, was im Einklang mit der Erfahrung steht, dass in den Nebengruppen des Periodensystems, besonders in den Gruppen IV bis VII, die Stabilität der höchsten, der Gruppennummer entsprechenden Ladungsstufe, erheblich zunimmt, wenn man innerhalb einer Gruppe von oben nach unten fortschreitet.

Bei tieferen Temperaturen wird nur eine teilweise Reduktion des eingesetzten Tantal(V) unter Bildung von Verbindungsgemischen wechselnder Zusammensetzung beobachtet. Der Ablauf der Reaktion wird deshalb über temperaturabhängige Zwischenstufen formuliert, wobei ein intermediär gebildetes Tantal(V)-alanat $\text{Ta}(\text{AlH}_4)_5$ unter Abspaltung von Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff

in ein seinerseits unbeständiges Tantal(IV)-alanat $\text{Ta}(\text{AlH}_4)_4$ übergeht, welches unter Abspaltung von zwei Mol Aluminiumwasserstoff in das Tantal-dihydrido-dialanat $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ übergeht.

Die Abspaltung von Aluminiumwasserstoff unter Zurücklassung des elektronegativen Wasserstoffs im Molekül beruht auf einer vorausgehenden Polarisierung der Alanatgruppen durch das Tantal (hohe Kernladungszahl, relativ kleiner Ionenradius). In der Verbindung $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ wird diese Polarisierung durch die Anwesenheit von zwei Hydridionen überkompensiert, die Verbindung ist deshalb stabil.

Die elektronegative Natur des Wasserstoffs in der Verbindung kommt in der Wasserstoffentwicklung mit Wasser zum Ausdruck.

Beim Erhitzen tritt ab 60°C Zerfall in die Elemente ein.

Das in Äther rote $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ färbt sich in Tetrahydrofuran rotbraun unter Bildung eines unlöslichen Tetrahydrofuranats $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$.

Die Möglichkeit, durch Anlagerung von Lithiumalanat an eine niederwertige Tantalalanatverbindung, zu einem Doppelalanat zu gelangen, ähnlich wie dies bei Niob beobachtet wird, scheidet hier aus, sowohl deswegen, weil Tantal(V) nur zur vierwertigen Stufe reduziert wird, als auch vor allem wegen der Polarisierung der Alanatgruppen durch Tantal unter Abspaltung von Aluminiumwasserstoff.

Ausblick

Die allgemein bekannte leichtere Zugänglichkeit der Boranate der Übergangsmetalle scheint beim Niob und Tantal nicht zuzutreffen, wie eigene, noch nicht abgeschlossene Arbeiten zur Darstellung von Boranaten dieser Metalle zeigten. Während Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Niobboranats gegeben sind, konnte ein Tantalboranat, zumindest bei ZT nicht erhalten werden.

Die in der vorliegenden Arbeit erstmalig dargestellten Alanate vom Typ $\text{Me}_2(\text{AlH}_4)_n$ ($\text{Me} = \text{Nb}$, wobei die Metallatome unterschiedliche Wertigkeit besitzen) oder vom Typ $\text{MeH}_m(\text{AlH}_4)_n$ machen es wünschenswert, nach derartigen Verbindungen auch bei anderen Übergangsmetallen zu suchen. Naheliegender erscheint es, die Untersuchung zunächst auf die dem Niob und Tantal benachbarten Elemente Molybdän und Wolfram auszudehnen. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob bei Wolfram auch eine Verbindung $\text{MeH}_m(\text{AlH}_4)_n$, wie bei Tantal, möglich ist. Zur Vervollständigung sind natürlich auch die ersten Elemente der beiden Gruppen, das Vanadin und das Chrom, in die Untersuchungen einzubeziehen. Allerdings dürften hier, wegen der leichten Reduzierbarkeit, auch bei tiefen Temperaturen, wenn überhaupt, dann nur niederwertige Alanate erhalten werden.

Nicht unwesentlich erscheint auch die Frage der Verwendbarkeit derartigen Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren für ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Z.B. wurde eine Äthylenpolymerisation mit Hilfe eines Katalysatorgemisches aus Lithiumalanat und Niob- bzw. Tantalpentoxid bereits beschrieben³⁹). Es ist durchaus denkbar, dass hierbei die Bildung von Aluminium-Wasserstoffverbindungen dieser Elemente von Bedeutung ist.

Die weitere Suche nach Mischhydriden der Übergangsmetalle ist zur systematischen Betrachtungsweise, vor allem im Hinblick auf die eingangs dieser Arbeit erwähnte Problemstellung der unterschiedlichen Natur des Wasserstoffs bei verschiedenen Wasserstoffverbindungen dieser Elemente, wünschenswert, da hierbei noch viele interessante und überraschende Erkenntnisse zu erwarten sind.

Literaturübersicht

- 1) E. WIBERG, Angew.Chemie 65, 16 (1953).
- 2) "Hydride", in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8, Urban und Schwarzenberg, München 1957.
- 3) A.E.FINHOLT, A.C.BOND jr. u. H.J.SCHLESINGER, J.Amer.Chem.Soc. 69, 1199 (1947). A.P. 2 567 972 (19.12.1946).
- 4) N.G.GAYLORD, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publishers, New York 1956 (Tabelle S. 96 u. 97).
- 5) V.M.MIĆOVIĆ u. M.LJ.MIHAILOVIĆ, Lithium-Aluminium-Hydride in Organic Chemistry, Serbion Academy of Science, Monographs Vo. 237, HAUČUA RAJIGA, Izdavačko Preduzece, Belgrad 1955.
- 6) H.CLASEN, Angew.Chemie 73, 329 (1961).
- 7) H.J.SCHLESINGER u. H.C.BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 62, 3429 (1940).
- 8) Dieselben A.P. 2 461 662 (15.2.1949).
- 9) Dieselben A.P. 2 545 633 (20.3.1951).
- 10) M.L.GREEN, Angew.Chemie, 72, 719 (1960).
- 11) E.WIBERG u. W.HENLE, Z.Naturforsch. 6b, 461 (1951).
- 12) O.KLEJNOT, Dissertation München 1955.
- 13) E.WIBERG u. W.HENLE, Z.Naturforsch. 7b, 250 (1952).
- 14) G.MONNIER, Ann.Chim (Paris) 13, 2, 14-57 (1957).
- 15) G.D.BARBARAS, C.DILLARD, A.E.FINHOLT, TH.WARTIK, K.E.WILZBACH u. H.J.SCHLESINGER, J.Amer.Chem.Soc. 73, 4585 (1951).
- 16) H.NÖTH u. L.P.WINTER, unveröffentlicht.
- 17) E.ZANGE, Ber. 93, 652 (1960).
- 18) H.R.HOEKSTRA u. J.J.KATZ, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2488 (1949).
- 19) G.JANDER u. K.KRAFFCZYK, Z.anorg.u.allgem.Chemie 283, 217 (1956).
- 20) O.DITTMANN, Dissertation München 1956.
- 21) E.WIBERG u. R.USÓN, Z.Naturforsch. 6b, 392 (1951).
- 22) W.E.REID jr., J.M.BISH u. A.BRENNER, J.Electrochem.Soc. 104, 21 (1957).
- 23) G.W.SCHAEFFER, J.S.ROSCOE, A.C.STEWART, J.Amer.Chem.Soc. 78, 729 (1956).
- 24) H.NEUMAIER, Diplomarbeit München 1959.
- 25) G.BRAUER u. R.HERMANN, Z.anorg.u.allg.Chemie 274, 11 (1953).
- 26) YV.I.ALEKEEV u. E.I.KRYLOV, Ukrain.Kyim.Zhur. 22, 143 (1956).
- 27) G.BRAUER u. H.MÜLLER, Angew.Chem. 70, 53 (1958).
Dieselben, J.inorg.nucl.Chem. 17, 102 (1961).
- 28) G.N.SCHRAUZER, Dissertation München 1956.
- 29) A.JAHN, Dissertation München 1954.
- 30) H.SCHÄFER u. K.D.POHMANN, Z.anorg.u.allg.Chemie 300, 1 (1959).
- 31) G.N.SCHRAUZER, Diplomarbeit München 1956.
- 32) W.FISCHER u. W.BILTZ, Z.f.anorg.Chem. 176, 81 (1928).

- 33) H. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, F. Euke Verlag, Stuttgart 1954, S. 979.
- 34) A. COWLEY, F. FAIRBROTHER, N. SCOTT, J. 1958, 3133.
- 35) H. SCHÄFER u. F. SCHULTE, Z. analyt. Chem. 149, 73 (1956).
- 36) N. ADLER u. C. F. HISKEY, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1831 (1957).
- 37) L. P. WINTER, Diplomarbeit München 1961.
- 38) H. LUX, Anorg. chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.
- 39) E. FIELD, M. FELLER, U.S.P. 2 727 024 (13.12.1955).

Lebenslauf

Ich wurde am 21. August 1927 als Sohn des damaligen Reichsbahnobersekretärs Hubert Neumaier und seiner Ehefrau Barbara, geb. Kiessling, in Ingolstadt geboren. 1929 wurde mein Vater nach München versetzt, wo ich von 1934 an bis zur 4. Klasse die Volksschule und anschliessend die Wittelsbacher Oberschule besuchte. Meine Schulausbildung musste ich wegen Einberufung zum Wehrdienst von Oktober 1944 bis Anfang 1946 unterbrechen. Im März 1947 legte ich an meiner alten Schule die Reifeprüfung ab.

Nach Ableistung eines Aufbaudienstes immatrikulierte ich mich im Sommersemester 1948 an der Universität München für Chemie. Dort legte ich im Mai 1952 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1956 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Ab Januar 1957 fertigte ich die Diplom- und Promotionsarbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München an.

Im Dezember 1950 hatte ich geheiratet. Von 1954 an musste ich den Lebensunterhalt für meine heute sechsköpfige Familie alleine verdienen.

Seit Dezember 1958 bin ich als Praktikumsassistent am Institut für Anorganische Chemie der Universität München beschäftigt.

